PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 11 — 1. Juni 1935. Redaktionsschluß für Nr. 13 am 14. Juni 1935. — 36. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

W. Fritz, Berechnung des Maximalvolumens von Dampfblasen. S. 379.

H. Ebert, Versuche bis zu Drucken von 5000 kg/cm². I. Fundamentalbestimmungen des wirksamen Querschnittes der Druckwaagen. II. Absolutbestimmung der Kompressibilität von festen Körpern. S. 385.

I. N. Stranski und R. Kaischew, Kristallwachstum und Kristallkeimbildung. S. 393.

Über die Intensitätsverteilung und die Halbwertbreite der Neonlinien. Teil I von W. Schütz. Teil II von W. Schütz, H. Schillbach und K. Krämer. S. 403.

M. Reiss, Versuche über die Druckabhängigkeit der Photophorese bei hohen Gasdrucken. S. 410.

M. Jakob, Über die Fortsetzung der Sättigungskurve des Wasserdampfes oberhalb des kritischen Punktes. S. 413.

H. Čech, Ein einfacher Vorlesungsapparat zur wirkungsvollen Demonstration des Peltiereffektes. S. 415.

Besprechungen:

Abhandlungen zur Didaktik und Philosophie der Naturwissenschaften. Heft 15. S. 416.

C. F. Elam, Distortion of Metal Crystals. S. 416.

K. H. Grossmann, Elemente der elementaren Mechanik. I. Teil. S. 417.

E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven. 2. neubearbeitete Auflage. S. 417.

Leitfaden der Elektrotechnik. Band I, Teil 1 und 2. S. 417.

R. E. Liesegang, Strahlentherapie in kolloidchemischer Betrachtung. S. 418.

E. G. Richardson, Les appareils à fil chaud. S. 418.

Nachrichten. S. 418.

ABHANDLUNGEN.

Berechnung des Maximalvolumens von Dampfblasen.

Von Walter Fritz.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Einleitung.

Die folgende Arbeit ist veranlaßt durch Versuche über den Verdampfungsvorgang, die im wärmetechnischen Laboratorium der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführt worden sind [1] und über welche demnächst berichtet wird. Beim Auswerten von kinematographischen Aufnahmen entstehender Dampfblasen erschien es wünschenswert, auch einiges über die theoretisch mögliche Größe von solchen Blasen zu wissen. Mit ähnlichen Fragen haben sich in letzter Zeit verschiedene Verfasser beschäftigt. Besonders ist hier zu erwähnen die ausführliche Arbeit von J. W. Wark [2], welcher die theoretische Form und Größe von Luftblasen in Wasser von 20° aus Tafeln von Fr. Bashforth und J. Adams [3] errechnet hat. O. Klüsener [4] hat dasselbe für Dampfblasen in siedendem Wasser von 100° C für einen bestimmten Fall, nämlich bei nicht benetzter Heizfläche getan. Experimentell sind die Größen von Gasblasen in Wasser von 20° C neuerdings von W. Kabanow und A. Frumkin [5] aufgenommen worden; die beiden letzten Verfasser haben außerdem ihre Ergebnisse mit den theoretischen Rechnungen nach Wark [2] verglichen [6].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die theoretische Aussage über das Volumen der von einer Heizfläche abreißenden Dampf- oder Gasblasen möglichst allgemein und unabhängig von den Stoffeigenschaften darzustellen, so daß eine praktische Berechnung für jede beliebige Anwendung leicht möglich ist.

Die Näherungslösung von Bashforth und Adams.

Die Gestalt einer freien Oberfläche für den Fall, daß nur die Oberflächenspannung und die Schwere wirken, ist aus einer einfachen Kräftegleichgewichtsbedingung der Theorie der Kapillarität gegeben. Besonders wichtig ist natürlich der Fall, daß die freie Oberfläche eine Rotationsfläche ist. Für hängende Flüssigkeitstropfen und auf einer Fläche aufsitzende Gasblasen gilt, wie sich ableiten läßt, ein und dieselbe Differentialgleichung [7], nämlich:

$$\frac{1}{R} + \frac{\sin \Phi}{x} = \frac{2}{b} + \frac{g(\varrho_1 - \varrho_2)}{H} \cdot z. \qquad (1)$$

Hierin sind (siehe auch Abb. 1)

z und x = die Koordinaten in Richtung der Rotationsachse bzw. des Radius (der Nullpunkt des Systems ist in den Scheitel der Gasblase gelegt),

R und $x/\sin \Phi$ = die Hauptkrümmungsradien, R in der Meridianebene, $x/\sin \Phi$ der dazu senkrechte Hauptkrümmungsradius,

Φ = der Winkel, den das Lot auf die Meridiankurve mit der Rotationsachse bildet,

b = der Krümmungsradius im Scheitel,

H = die Oberflächenspannung (Grenzflächenspannung),

ϱ_1 = die Dichte des Gases oder Dampfes,

ϱ_2 = die Dichte der Flüssigkeit,

g = die Erdbeschleunigung.

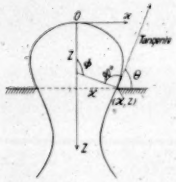

Abb. 1. Dampfblase. Koordinatensystem.

Da

$$R = \frac{(1 + z'^2)^{3/2}}{z''} \quad \text{und} \quad \sin \Phi = \frac{z'}{[1 + (z')^2]^{1/2}}$$

durch die Koordinaten bzw. die Ableitungen $z' = \frac{dz}{dx}$; $z'' = \frac{d^2z}{dx^2}$ ausgedrückt werden können, so würde die Lösung der Differentialgleichung für einen bestimmten Stoff die Beziehung $z = f(x, b)$, mit b als Parameter, d. h. die Meridiankurve des Rotationskörpers liefern. In Wirklichkeit ist aber die Differentialgleichung nicht lösbar. Näherungslösungen haben verschiedene Verfasser versucht; für unsere Zwecke am geeignetsten ist die von Bashforth und Adams [3].

Die beiden Verfasser machen die Differentialgleichung (1) dimensionslos, indem sie mit dem Krümmungshalbmesser b multiplizieren; ferner führen sie eine dimensionslose Größe ein:

$$\beta = \frac{g(\varrho_1 - \varrho_2)}{H} b^2 \qquad (2)$$

und erhalten

$$\frac{1}{R/b} + \frac{\sin \Phi}{x/b} = 2 + \beta \frac{z}{b}. \qquad (3)$$

Das Volumen einer Blase (in Abb. 1 oberhalb der Ebene z) ist dann gegeben durch

$$V = \int_0^z \pi x^2 \, dz. \qquad (4)$$

Natürlich müßte man zur Integration überhaupt erst die Lösung $z = f(x, b)$ der Differentialgleichung haben. Man kann das Volumen auch aus der Gleichgewichtsbedingung für die an der Blase wirkenden Kräfte bekommen und findet dann übereinstimmend mit (4) für das Volumen vom Scheitel bis zur Stelle x, z:

$$V = \frac{\pi x^2 b^2}{\beta} \left(\frac{1}{R} - \frac{\sin \Phi}{x} \right) \qquad (5)$$

oder dimensionslos

$$\left(\frac{V}{b^3} \right) = \frac{\pi}{\beta} \left(\frac{x}{b} \right)^2 \left[\frac{1}{R/b} - \frac{\sin \Phi}{x/b} \right]. \qquad (6)$$

Die Näherungslösung von (1) bzw. (3), welche Bashforth und Adams in einem schwierigen und langwierigen Rechnungsverfahren entwickelt haben, liefert zusammengehörige Werte von x/b, z/b und V/b^3 für bestimmte Werte β und Φ. Diese Zahlenwerte sind in der Art tabelliert, daß jeweils für einen bestimmten Wert β die obigen Größen in Abhängigkeit vom Winkel Φ angegeben sind. Für den Fall der hängenden Tropfen bzw. aufsitzenden Blasen sind die Tafeln leider nicht sehr umfangreich. Es sind folgende β-Werte tabelliert: $\beta = -0{,}1$; $-0{,}2$ bis $-1{,}0$; dann $-1{,}5$; $-2{,}0$; $-2{,}5$; $-3{,}0$; $-3{,}5$ und $-4{,}0$. Dagegen sind die Winkel Φ sehr eng, von 2 bis 3°, gestuft. Nach diesen Tafeln hat bereits Wark [2] die Kurvenform von Gasblasen angegeben. Bashforth und Adams [3] selbst haben näher nur den Fall der liegenden Tropfen [Vorzeichen von z in (1) negativ] betrachtet.

Die Darstellung von J. W. Wark.

Aus den Tafeln von Bashforth und Adams ist zu ersehen, daß man bei der Integration (4) bis zu einem bestimmten Winkel $\Phi = g(x, z)$ — an dieser Stelle muß man sich die Blase abgeschnitten denken, vgl. Abb. 1 — für einen gegebenen Stoff alle möglichen Volumen erhält, je nach Wahl von b. In Abb. 2 habe ich die theoretisch vorkommenden Volumen von Dampfblasen in Wasser von 100° C für $\Phi = 90°$ in Abhängigkeit vom Halbmesser x aufgetragen (es ist wie bei Wark statt b der Halbmesser x

des Schnittkreises als Abszisse gewählt, der ja auch eine Funktion von b ist. Wark selbst hat aber nur Luftblasen in Wasser von 20° C untersucht). Den praktischen Vorgang muß man sich so vorstellen, daß die Dampfblase mit konstantem Winkel $\Theta = 180 - \Phi$ auf einer Heizfläche aufsitzt. Der Winkel Θ heißt der Randwinkel. Der gestrichelte Ast der Kurve Abb. 2 entspricht dem Volumen von Blasen, deren Meridiankurve einen Wendepunkt hat. Die Blasen auf dem anderen Teil der Kurve haben keinen Wendepunkt, vgl. auch Abb. 3. Die gestrichelte Kurve in Abb. 4 bei Wark [2] ist wohl nicht richtig, siehe dazu auch Literaturverzeichnis [6].

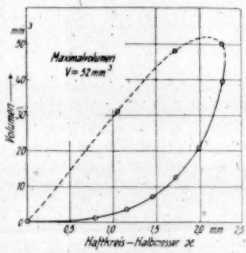

Abb. 2. Die möglichen Volumen von Dampfblasen in Wasser von 100° C für den Randwinkel 90°.

Man sieht: a) es existiert ein Maximalvolumen V_{max}, b) an jeder Stelle sind theoretisch zwei Volumen möglich. — Außer bei kleinen Randwinkeln hat die Blase mit dem Maximalvolumen stets eine Meridiankurve mit Wendepunkt. Physikalisch bedeutet Abb. 2, daß das Anwachsen einer Blase, z. B. bei Dampfblasen durch Verdampfen aus dem gesättigten Wasser, bei konstantem Randwinkel so geschieht, daß die dem Kurvenverlauf entsprechenden Volumen auftreten, bis schließlich das Maximum erreicht ist (Voraussetzung ist natürlich, daß die Blase immer im Gleichgewichtszustand bleibt). Wird die Blase nach Erreichen des Maximums weiterhin zwangsmäßig größer (z. B. durch Verdampfen), so kommt sie nach Abb. 2 durch die wachsenden Auftriebskräfte dann aber aus dem Gleichgewichtszustand heraus; d. h. sie reißt ab.

Im folgenden soll bloß das Maximalvolumen = Abreißvolumen V_{max} der Blase behandelt werden.

Allgemeine Darstellung.

Solche Kurven wie in Abb. 2 können nun für jeden Wert Θ berechnet werden; als Ergebnis erhält man für einen Stoff die Maximalvolumen in Abhängigkeit vom Randwinkel in einer Kurve. Für einen anderen Stoff wäre eine ebensolche sehr mühsame Auswertung nötig. Ein einfacherer Weg ist dadurch gegeben, daß man nicht, wie in Abb. 2, jeweils die Kurve V/b^3 bzw. V für einen bestimmten Θ-Wert, sondern

$$\frac{V}{b^3}(\sqrt{\ }-\beta)^3$$

aufträgt. Die so erhaltenen Zahlenwerte sind wieder dimensionslos, zugleich aber vom Stoff unabhängig, wie noch gezeigt wird. Das durchgeführte Auswertungsverfahren war danach folgendes:

a) Aus den Tafeln von Bashforth und Adams werden für einen bestimmten Wert von β die V/b^3- und x/b-Werte für bestimmte Winkel interpoliert. Diese Interpolation ist sehr genau durchführbar infolge der engen Abstufung der $\Phi = (180 - \Theta)$-Werte; sie wurde graphisch (nahezu linear) durchgeführt, und zwar für folgende Winkel: $\Theta = 180 - \Phi = 59°$, 70,8°, 71°, 73°, 75°, 81°, 82°, 90°, 92°, 100°, 111°, 120°, 125°, 140°, 160°, 175° und 178°. Bei den kleineren Winkeln sind nur wenige Punkte aus den Tafeln berechenbar. Hier wurde versucht, durch Häufung der Zahlenwerte eine größere Sicherheit zu erlangen. Die Zahlenwerte der Winkel sind so ausgewählt, daß sie die günstigste Auswertung erlauben.

b) Die interpolierten x/b- und V/b^3-Werte wurden nun jeweils mit den zugehörigen Werten $\sqrt{\ }-\beta$ bzw. $(\sqrt{\ }-\beta)^3$ multipliziert und für jeden Winkel Θ zusammen aufgetragen, siehe Abb. 3, wo die Kurven für die drei Winkel $\Theta = 90°$, 111° und 125° eingezeichnet sind.

c) Im allgemeinen genügt zur Bestimmung der Maximalwerte der obere Teil der Kurve, für den ja auch mehr Tafelpunkte vorhanden sind. Für alle angegebenen Winkel sind jeweils die Maximalwerte

$$\left(\frac{x}{b}\cdot\sqrt{\ }-\beta\right)_{max} \quad \text{und} \quad \left[\frac{V}{b^3}(\sqrt{\ }-\beta)^3\right]_{max}$$

solchen Kurven entnommen worden. Es ist dabei zu beachten, daß V_{max} und x_{max} nicht zusammengehörige Werte für einen bestimmten Randwinkel sind, wie man ohne weiteres aus Abb. 3 ersieht. Vielmehr reißt die Blase erst ab mit dem Volumen V_{max}, nachdem sie den Maximalwert von x kurz vorher durchschritten hat. Bei großen Randwinkeln treten davon abweichend wohl besondere Erscheinungen auf, vgl. Literatur [8].

d) Die Maximalwerte

$$\left(\frac{x}{b}\cdot\sqrt{-\beta}\right)_{\max} \quad \text{und} \quad \left[\frac{V}{b^3}\cdot(\sqrt{-\beta})^3\right]_{\max}$$

lassen sich je durch eine einzige Kurve in Abhängigkeit vom Randwinkel darstellen. Das Gebiet der kleinen Randwinkel kann aber wegen

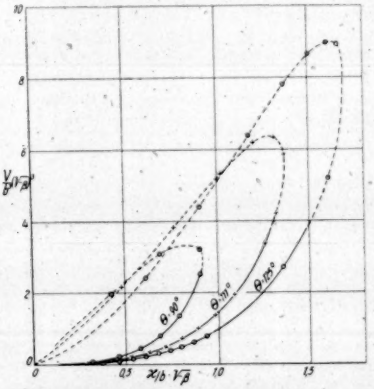

Abb. 3. Dimensionslose, stoffunabhängige Darstellung der möglichen Volumen für die Randwinkel $\Theta = 90°$, 111°, 125°. (Die eingetragenen Punkte sind die aus den Tafeln von Bashforth und Adams entnommenen interpolierten Werte. Je zwei in gleicher Reihenfolge rechts und links vom Stoßpunkt des ausgezogenen und des gestrichelten Kurvenastes liegende Punkte sind die beiden möglichen Volumen einer und derselben Blasenform, für welche der Winkel Θ ja zweimal vorkommt, vgl. Abb. 1).

der wenigen Tafelwerte nur schlecht wiedergegeben werden. Auch eine Extrapolation auf den Nullpunkt, durch den die Kurve ja gehen muß, ist unsicher. Trägt man dagegen

$$\left[\frac{V}{b^3}\cdot(\sqrt{-\beta})^3\right]^{1/3}_{\max}$$

über dem Randwinkel auf, so erhält man eine im unteren Teil praktisch lineare Kurve, die nach o geht. In Abb. 4 bedeuten die in der oberen Kurve eingetragenen Punkte die unmittelbar aus den Tafeln berechneten Werte. Durch sie ist die ausgezogene Kurve gelegt und linear zum Nullpunkt fortgesetzt. Diese Kurve bildet die Grundlage der endgültigen Darstellung (siehe Tabelle I).

e) Für die endgültige Darstellung der Tafelwerte ergibt sich nun eine sehr schöne Vereinfachung dadurch, daß die Ausdrücke

$$\frac{x}{b}\sqrt{-\beta}\,; \quad \frac{V}{b^3}(\sqrt{-\beta})^3,$$

die bisher nur des Zusammenhangs mit den ursprünglichen Tafeln [3] wegen mitgeschleppt wurden, sich so umformen lassen, daß der Parameter b verschwindet. Aus Gleichung (2) erhält man sofort

$$\frac{\sqrt{-\beta}}{b} = \sqrt{\frac{g(\varrho_2-\varrho_1)}{H}} \tag{7}$$

und damit

$$\frac{\sqrt{-\beta}}{b} = \frac{\sqrt{2}}{a}, \tag{8}$$

wo

$$a = \sqrt{\frac{2H}{g(\varrho_2-\varrho_1)}} \tag{9}$$

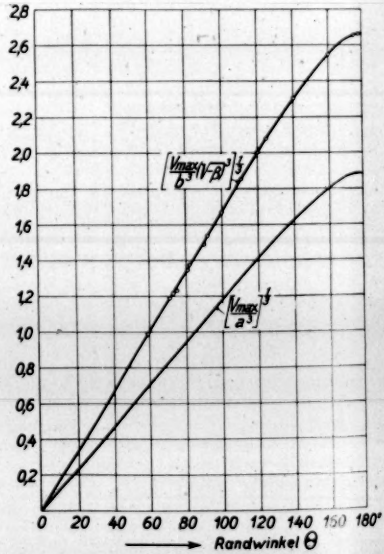

Abb. 4. Dimensionslose Darstellung des Maximalvolumens V_{max} in Abhängigkeit vom Randwinkel.

die Laplacesche Konstante ist. a nimmt für eine Flüssigkeit im Siedezustand die Form an:

$$a = \sqrt{\frac{2H}{g(\varrho'-\varrho'')}}. \tag{10}$$

Die aus den Tafeln ermittelten Werte sind also

$$\frac{x}{b}\cdot\sqrt{1-\beta}=\frac{x}{a}\sqrt{2}\,;\qquad \frac{V}{b^3}(1-\beta)^3=\frac{V}{a^3}\cdot\sqrt{8}\,. \quad (11)$$

Durch einfache Multiplikation mit festen Zahlen kommt man somit zum Endergebnis:

Das Abreißvolumen V_{max} einer Gas- oder Dampfblase und der maximale Haftkreisdurchmesser $(2x)_{max}$ der Blase auf der waagerechten Heizfläche sind gegeben durch die dimensionslosen Beziehungen:

$$\frac{V_{max}}{a^3}=\varphi(\Theta)\quad \text{bzw.}\quad \left(\frac{V_{max}}{a^3}\right)^{1/3}=\varphi'(\Theta)\,, \quad (12)$$

$$\left(\frac{2x}{a}\right)_{max}=\psi(\Theta)\,. \quad (13)$$

Die Funktionswerte nach Gleichung (12) sind aus Tabelle I und aus Abb. 4 (untere Kurve) zu entnehmen. Das Auftragen der dritten Wurzel von V_{max}/a^3 hat den Vorteil, genauere Werte zum Abgreifen zu liefern. In Abb. 5 ist der maximale Haftkreisdurchmesser, d. h. die Funktion

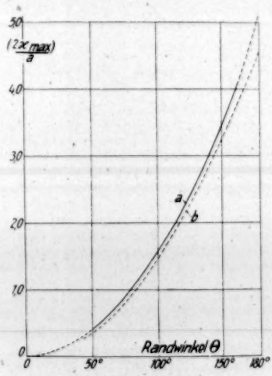

Abb. 5. Haftkreisdurchmesser von Gasblasen in Abhängigkeit vom Randwinkel. a) maximaler Haftkreis, b) Haftkreis beim Maximalvolumen.

$\psi(\Theta)$ nach Gleichung (13) aufgezeichnet; außerdem enthält diese Abbildung in der gestrichelten Kurve den Haftkreisdurchmesser, der dem Maximalvolumen V_{max} zugehört (siehe Abb. 3 und S. 381).

Anwendung.

Aus Abb. 4 (untere Kurve) bzw. Tabelle I kann man für jeden vorkommenden praktischen Fall das theoretische Abreißvolumen einer Dampf- oder Gasblase für einen bestimmten Randwinkel errechnen. Man braucht nur noch die Laplacesche Konstante zu kennen. Diese und

Tabelle I.

Funktion $\left(\frac{V_{max}}{a^3}\right)=\varphi(\Theta)$.

Randwinkel Θ	$\frac{V_{max}}{a^3}$	Randwinkel Θ	$\frac{V_{max}}{a^3}$
0	0	100	1,641
10	0,0016	110	2,185
20	0,013$_1$	120	2,832
30	0,044	130	3,536
40	0,105	140	4,303
50	0,205	150	5,084
60	0,354	160	5,855
70	0,564	170	6,463
80	0,840	175	6,629
90	1,196	180	6,700

die zu ihrer Bestimmung nötigen Zahlenwerte sind in Tabelle II angegeben. In Abb. 6 sind für eine Reihe von Stoffen in verschiedenen Zuständen diese Abreißvolumen ausgerechnet.

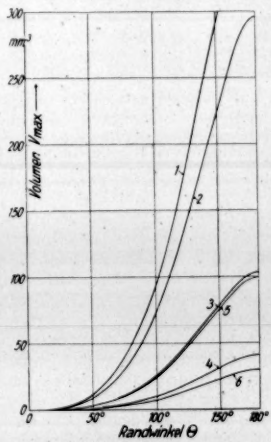

Abb. 6. Maximalvolumen von verschiedenen Gas- und Dampfblasen. Kurve 1: Luftblase in Wasser von 20° C; 2: Wasser-Dampfblase 1,03 kg/cm²; 3: Wasser-Dampfblase 50 kg/cm²; 4: Wasser-Dampfblase 100 kg/cm²; 5: Quecksilber-Dampfblase 1,03 kg/cm²; 6: Tetrachlorkohlenstoff-Dampfblase 1,03 kg/cm².

Nach den bisherigen Beobachtungen stimmen Experiment und Theorie gut überein. Bashforth und Adams [3] haben nur die Gestalt

Tabelle II.

Berechnung der Laplaceschen Konstante für verschiedene Stoffe und Zustände.

Stoff	Temperatur	Gesamtdruck	Oberflächenspannung H	Dichte (Flüssigkeit) ϱ_2 bzw. ϱ'	Dichte (Gas-Dampf) ϱ_1 bzw. ϱ''	Laplacesche Konstante a
	°C	kg/cm²	dyn/cm	g/cm³	g/cm³	mm
Luftblasen in Wasser ...	20	1,03	72,6	0,9982	0,0011	3,854
H_2O-Dampfblase	100	1,03	58,8	0,9583	0,00060	3,538
H_2O-Dampfblase	262,7	50	23	0,7797	0,02484	2,49
H_2O-Dampfblase	300,5	100	10,5	0,6920	0,0542	1,83
Hg-Dampfblase	357	1,03	378	12,74	0,0039	2,46
CCl_4-Dampfblase	76,7	1,03	19,7	1,483	0,0056	1,65

liegender Quecksilbertropfen ausgemessen und mit der Theorie übereinstimmend gefunden. J. Wark [2] hat den maximalen Haftkreisdurchmesser von Luftblasen für 2 Randwinkel beobachten lassen; die Meßpunkte liegen auf der theoretischen Kurve. Kabanow und Frumkin decken mit ihren Meßpunkten des Abreißvolumens von Luft- und Gasblasen die ganze Kurve 1 in Abb. 6. Hinsichtlich aller übrigen älteren Beobachtungen sei auf F. Auerbach verwiesen [7]. Eigene Aufnahmen (vgl. auch Literaturverzeichnis [1]) an Dampfblasen bestätigen die Theorie ebenfalls.

Es besteht also kein Zweifel, daß das theoretische Maximalvolumen auch zugleich das wirkliche Abreißvolumen von Dampf- und Gasblasen ist, die auf waagerechten ebenen Flächen aufsitzen; vorausgesetzt ist natürlich, daß ein Gleichgewichtszustand besteht, ferner ist eine gewisse Einschränkung [8] für große Randwinkel zu machen. Für den praktischen Fall der schnellen Verdampfung wird wohl der exakte Gleichgewichtszustand kaum ausgebildet sein, doch scheinen die theoretischen Abreißvolumen auch hier annähernd erreicht zu werden. Wegen weiterer experimenteller Einzelheiten muß auf die eingangs erwähnte spätere Veröffentlichung hingewiesen werden.

Einige Schwierigkeiten macht praktisch noch der Randwinkel, der bekanntermaßen eine recht unsichere und schlecht bestimmbare Größe ist. In vielen Fällen wird aber eine Abschätzung des mittleren Randwinkels möglich und auch schon ein erster Überblick über die Größenordnung der entstehenden Blasen von Nutzen sein.

Zusammenfassung.

Es wird eine allgemeine dimensionslose Darstellung für das Maximal- (Abreiß-) Volumen von Gas- und Dampfblasen gegeben, die auf waagerechten Flächen aufsitzen, in Abhängigkeit vom Randwinkel. Aus einer Zahlentafel bzw. einem Diagramm können danach allein mit der Laplaceschen Konstanten die wirklichen Abreißvolumen für jeden Stoff berechnet werden.

Literaturverzeichnis.

1] Vgl. M. Jakob u. W. Fritz, Forschung **2**, 440, 1931, ferner M. Jakob, VDI.-Zeitschr. **76**, 1161, 1932, und M. Jakob u. W. Linke, Physik. Zeitschr. **36**, 267, 1935.
2] J. W. Wark, Journ. Phys. Chem. **37**, 623, 1933.
3] Fr. Bashforth u. J. Adams, Capillary Action (Cambridge 1883).
4] O. Klüsener, Forschung **5**, 118, 1934.
5] W. Kabanow u. A. Frumkin, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **165**, 433, 1933.
6] W. Kabanow u. A. Frumkin, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **166**, 316, 1933.
7] F. Auerbach, Kapillarität; in F. Auerbach u. W. Hort, Handbuch der physikalischen und technischen Mechanik (Leipzig 1933).
8] Im allgemeinen reißen Gas- und Dampfblasen vollständig von der Heizfläche ab, ohne irgendeine Spur einer Restblase zurückzulassen. Das theoretische Maximalvolumen ist also zugleich das Volumen, mit dem die Blase abreißt (Abreißvolumen). Bei ganz großen Randwinkeln ist dies dagegen nicht mehr genau der Fall. Hier treten wahrscheinlich ähnliche Verhältnisse auf wie bei abreißenden, hängenden Flüssigkeitstropfen, vgl. Th. Lohnstein, Ann. d. Phys. (4) **20**, 237, und 606, 1906; **21**, 1030, 1906; **22**, 767, 1907; ferner auch F. Auerbach [7]. Es wird danach, nachdem die Blase abgerissen ist, eine ganz flache Restblase (Dampfhaut) auf der Heizfläche zurückbleiben, aus welcher die folgende Dampfblase wieder herauswächst. Das wirkliche Abreißvolumen für solche Fälle wäre dann etwas kleiner als das Maximalvolumen. Über Einzelheiten sei auf die angegebene Literatur verwiesen. Praktisch würden solche Erscheinungen z. B. bei Quecksilberdampfblasen oder bei Wasserdampfblasen, die auf einer Ölhaut aufsitzen, auftreten können.

Berlin-Charlottenburg, im März 1935.

(Eingegangen 10. April 1935.)

Versuche bis zu Drucken von 5000 kg/cm².

I. Fundamentalbestimmungen des wirksamen Querschnittes der Druckwaagen[1]).

Von H. Ebert.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Es wird mittels einer Differentialmethode der wirksame Querschnitt u. a. einer Druckwaage für 5000 kg/cm² mit ungedichteten Kolben bestimmt.

Das Fundamentalmeßinstrument für Drucke ist das Flüssigkeitsmanometer. Da dieses bei höherem Druck zu unhandlich wird, sind bequemere Apparate verwendet worden, die allerdings an das Flüssigkeitsmanometer angeschlossen werden müssen. Bei dieser anderen Art der Druckmeßinstrumente wird eine Fläche bekannter Größe mit Gewichten belastet. Alsdann ist gemäß der Definition Druck = Kraft/Fläche der Wert des Druckes selbst bekannt. Die zu belastende Fläche wird dargestellt durch einen in einen Zylinder eingeschliffenen Kolben, der unmittelbar oder durch Vermittlung eines Hebels belastet wird: Kolbenmanometer oder Druckwaage[2]). Durch besondere Maßnahmen kann die Handlichkeit dieser Druckwaagen auch für sehr hohe Drucke erhalten bleiben, indem man entweder den Querschnitt des Kolbens entsprechend gering hält oder, falls dessen Stabilität leidet, einen Differentialkolben verwendet, bei dem die Differenz zweier Kolbenquerschnitte wirksam ist. Zur Verringerung der zu benutzenden Gewichte ist es auch möglich, mittels eines ungleicharmigen Hebels die Kraft zu übertragen[3]). Von einigen Autoren ist der Druck nach dem hydraulischen Prinzip herabgesetzt worden[4]).

Bei einer Druckwaage kommt es im wesentlichen darauf an, die Größe der bei der Messung wirklich belasteten Fläche — den wirksamen Querschnitt — zu kennen, der von der unmittelbar ausgemessenen Oberfläche verschieden sein kann. Bei Druckwaagen mit dem Meßbereich bis zu 40 kg/cm² kann dieser wirksame Querschnitt durch unmittelbaren Vergleich mit einem Quecksilbermanometer bestimmt werden. Sobald aber die Druckwaage über den Meßbereich eines Quecksilbermanometers hinaus benutzt werden soll, empfiehlt es sich, eine besondere Versuchsanordnung bei der Eichung zu wählen. Holborn und Schultze[1]) benutzten zu diesem Zwecke ein Quecksilbermanometer als Differentialinstrument, das sie zwischen zwei Druckwaagen schalteten. Die Waagen wurden dann stufenweise von 25 zu 25 kg/cm² bis 200 kg/cm² geeicht. Wird der Druckbereich darüber hinaus erweitert, so ist dieser Weg nicht mehr recht brauchbar. Man hat sich daher zunächst mit einer angenäherten Errechnung der Veränderung der Kolben- und Zylinderquerschnitte unter Druck begnügt und zwar auf Grund der elastischen Konstanten des verwendeten Materials[2]).

Diese Korrektion richtet sich nach der Dichtungsart des Kolbens. Bei einer Druckwaage mit Dichtung am Kolben zum Beispiel spielt nur das Aufweiten des Zylinders unter Druck eine Rolle. Ist r_i der innere, r_a der äußere Radius des Zylinders, E der Elastizitätsmodul des Materials, m das Verhältnis der Längs- zur Querdehnung (reziproke Poissonsche Konstante) und p der herrschende Druck, so ist die spezifische Dehnung des inneren Durchmessers des Zylinders, also tatsächliche Dehnung dividiert durch Durchmesser

$$\varepsilon = \frac{p}{E}\,\frac{r_i^2}{r_a^2 - r_i^2}\left(\frac{m+1}{m}\cdot\frac{r_a^2}{r_i^2} + \frac{m-1}{m}\right). \qquad (1)$$

Die Korrektion k, die zu der im übrigen schon korrigierten Anzeige p der Druckwaage hinzutritt, beträgt dann

$$k = -2\,\varepsilon \cdot p^2. \qquad (2)$$

Holborn errechnete die Korrektion für einen ungedichteten Kolben, indem er nicht nur die Aufweitung des Zylinders berücksichtigt, sondern auch die Veränderung des Kolbens, der sowohl unter der Einwirkung der Gewichte gestaucht und unter einem seitlichen Flüssigkeitsdruck gepreßt (gequetscht) wird. Bei ungedichtetem Kolben wird daher als wirksamer Querschnitt das arithmetische Mittel zwischen Zylinder und Kolbenquerschnitt angesetzt. Es sind bisher diese Korrektionen experimentell noch nicht bestimmt worden. Im folgenden ist der Versuch unternommen, diese Lücke im wesentlichen auszufüllen. Dabei ist das für niedrige Drucke wohl geeignete Quecksilberdifferentialmanometer durch eine Differentialdruckwaage ersetzt worden. Den Grundgedanken veranschaulicht Fig. 1a, die die Verhältnisse im Inneren der Druckkammer dieser Differentialdruckwaage

1) Zu dieser Arbeit wurden die Technischen Sekretäre Lange und Sperling zugezogen.

2) Literatur siehe: H. Ebert, Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) **2**, 352, 1926 und Chem.-Ing. Eucken u. Jakob, **2**, **3**, 22, 1933.

3) H. F. Wiebe, Zeitschr. f. Instr.-Kde. **30**, 205, 1910.

4) E. H. Amagat, Ann. chim. phys. **29**, 70, 1893; E. Wagner, Ann. d. Phys. (4) **15**, 910, 1904, und mit P. P. Koch, ebenda **31**, 31, 1910.

1) L. Holborn u. H. Schultze, Ann. d. Phys. (4) **47**, 1089, 1915.

2) W. Meissner, Zeitschr. f. Instr.-Kde. **30**, 137, 1910; L. Holborn, Ann. d. Phys. (4) **54**, 503, 1917; P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **44**, 210, 1909 und **47**, 326, 1911.

erkennen läßt[1]). In der Druckkammer sitzt ein Kolben, der mit seinem oberen Teil den ganzen Querschnitt der Druckkammer ausfüllt; der untere, etwas schmalere Teil wird durch eine

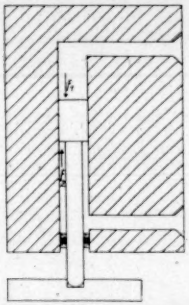

Abb. 1a. Das Innere der Differentialdruckwaagen — Druckkammer.

Dichtung nach außen geführt. Dort ist dann die Vorrichtung zur Drehung des Kolbens und das Gehänge für die Kraftübertragung durch einen Hebel angebracht (Abb. 1b). Der Querschnitt des oberen Kolbens sei f_1, der des unteren f_2.

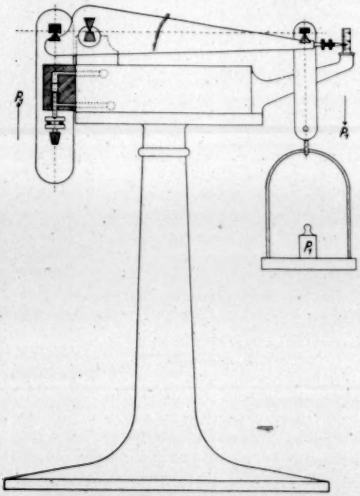

Abb. 1b. Gesamtansicht der Differentialdruckwaage.

1) Die Druckwaage wurde in der von Reg.-Rat Dr. Keil geleiteten Hauptwerkstatt von dem Technischen Sekretär Ehmke, die zugehörige Druckkammer in der Werkstatt der Abteilung durch den Technischen Sekretär Lange hergestellt.

Sowohl f_1 wie f_2 sind durch Lederscheiben abgedichtet. Bei der gewählten Versuchsanordnung ist f_1 etwa gleich $2\,f_2$.

Es ist nun beim Versuch genau so zu verfahren, als wäre das Differentialquecksilbermanometer weiter benutzt, indem eine Druckwaage, deren Querschnitt q_y bei einem bestimmten Druck bereits bekannt ist, unter Hinzuschalten des Differentialinstrumentes mit einer zweiten Druckwaage (Kolbenquerschnitt q_x) bei entsprechend höherem Druck verglichen wurde. Dabei ist der Umstand benutzt worden, daß durch frühere Versuche mit dem Quecksilberdifferentialmanometer der Querschnitt einer anderen Druckwaage bis etwa 300 kg/cm² bekannt war. Es sind hierfür einige Kontrollversuche ausgeführt, die die früher gefundenen Werte von Holborn-Schultze vollauf bestätigten.

Da in der Folge nur die Differentialwaage als zwischengeschaltetes Differentialinstrument benutzt wurde, mußten zunächst für diese die entsprechenden Korrektionen aus den Beobachtungen bestimmt werden. Das gelingt durch zweckmäßige Anordnung der Messungen unter Zuhilfenahme einiger rechnerischer Überlegungen. Ausgangsdruck dieser Beobachtungsreihe war der Druck 300 kg/cm². Nach dem oben Dargelegten sind die Querschnitte der zu vergleichenden Druckwaagen q_y und q_x, sowie der Querschnitt f_1 für diesen Druck bekannt. f_2 wird ermittelt, indem zum Beispiel die Waage mit dem Querschnitt q_x auf f_1 und die Waage mit dem Querschnitt q_y auf f_2 wirken und beide so belastet werden, daß sie gerade 300 kg/cm² anzeigen. Dann ist die Differentialwaage, weil die Querschnitte im oberen und unteren Teil ihrer Druckkammer verschieden sind, nicht im Gleichgewicht, sondern muß austariert werden. Wenn dann alle Waagen im Gleichgewicht sind, sei die Belastung der Differentialwaage P_1 (siehe Abb. 1b). Dann ist

$$300 \cdot f_1(300) - 300 \cdot f_2(300; P_1) = P_1. \qquad (3)$$

Hierin bedeutet f_1 (300) der obere Querschnitt der Differentialwaage bei einem Druck von 300 kg/cm². Diese Bezeichnung wird in der Folge entsprechend bei den anderen Querschnitten verwendet werden. In Gleichung (3) ist die Größe $f_2(300; P_1)$ unbekannt und kann, gültig für die Belastung P_1, berechnet werden.

Für die Erläuterung der weiteren Versuche ist die Beschreibung einer geschlossenen Versuchsreihe notwendig. Aus ihr lassen sich dann ohne weiteres die anderen ableiten. Es soll jetzt zum Beispiel zu dem Druck 500 kg/cm² fortgeschritten werden. Es genügt, diesen Druck zunächst nur ungefähr zu kennen, da nach den

jetzt zu beschreibenden Beobachtungen seine genaue Berechnung ermöglicht wird.

Zu der folgenden Beobachtungsreihe gehört, daß sämtliche Druckwaagen miteinander verglichen werden, also zunächst die Waage mit dem Kolbenquerschnitt q_y mit der Waage, deren wirksamer Querschnitt q_x ist; ferner letztere mit der Differentialwaage, wobei die untere Kammer leer bleibt, und endlich diese wiederum mit der mit Querschnitt q_y.

Es wird nun die Waage mit dem wirksamen Querschnitt q_x so mit Gewichten G_1 belastet, daß sie etwa den Druck von 500 kg/cm² anzeigt, während die Waage mit dem wirksamen Querschnitt q_y 300 kg/cm² anzeigen muß. Wirkt nun die erstere auf f_1, letztere auf f_2, so sind alle drei Waagen erst wieder im Gleichgewicht, wenn die Differentialwaage mit P_2 belastet wird.

$$\frac{G_1}{q_x(500)} \cdot f_1(500) - 300 \cdot f_2(300; P_2) = P_2. \quad (4a)$$

Alsdann werden die einfachen Druckwaagen miteinander vertauscht, ohne ihre Belastung zu ändern, so daß der Druck von 300 kg/cm² nunmehr auf f_1 wirkt. Im Gleichgewichtszustand sei die Belastung der Differentialwaage P_3; dann gilt

$$300 \cdot f_1(300) - \frac{G_1}{q_x(500)} \cdot f_2(500; P_3) = P_3. \quad (4b)$$

Endlich wird nun auch die Waage mit dem wirksamen Querschnitt q_y so belastet, daß sie etwa 500 kg/cm² anzeigt; ihre Belastung sei G_2, die der Differentialwaage im Gleichgewicht P_4. Es ist dann

$$\frac{G_2}{q_y(500)} \cdot f_1(500) - \frac{G_1}{q_x(500)} \cdot f_2(500; P_4) = P_4. \quad (4c)$$

Von den 7 verschiedenen wirksamen Querschnitten, welche in diesen drei Gleichungen auftreten, ist zunächst nur der Querschnitt $f_1(300)$ bekannt. Aber es gelingt, über die Querschnitte f_1 und f_2 so viel weitere Angaben zu machen, daß es möglich ist, q_x (500) zu errechnen.

$$f_1(500) = f_1(300) + \Delta_1(500), \quad (5a)$$

wobei $\Delta(500)$ die unter dem Mehrdruck von 200 kg/cm², nämlich 500→300 kg/cm² bedingte Aufweitung ist. Analog gilt für f_2

$$f_2(500) = f_2(300) + \Delta_2(500). \quad (5b)$$

Die Größen Δ_1 und Δ_2 können miteinander in Beziehung gebracht werden. Dazu ist es notwendig, das Verhalten der unteren Druckkammer unter Druck näher zu betrachten und die Größe Δ_2 in ihre einzelnen Teile zu zerlegen. Unter Druck wird sich der Querschnitt der unteren Kammer um einen Betrag Δ_2' aufweiten, zugleich wird der durch die untere Kammer hindurchgeführte schmale Kolben gequetscht um einen Betrag Δ_2'', der ebenso wie Δ_2' eine Vergrößerung der Fläche f_2 bewirkt. Ferner wird der Kolben unter Einwirkung der Gewichte P_1 gestaucht um den Betrag Δ_2''', eine Größe, die Δ_2' und Δ_2'' entgegenwirkt, infolgedessen mit anderem Vorzeichen versehen werden muß. Es ist also

$$\Delta_2 = \Delta_2' + \Delta_2'' - \Delta_2'''. \quad (5)$$

Gemäß der getroffenen Anordnung der Druckkammer ist $\Delta_1 = \Delta_2'$. Ferner lassen die oben beschriebenen Versuchsreihen, die in der angedeuteten Weise bis etwa 3000 kg/cm² durchgeführt sind, Rückschlüsse über die Größe Δ_2''' zu. Jede einzelne Versuchsreihe gemäß Gleichung 4c ermöglicht nämlich, den Quotienten $f_2(p; P)$ dividiert durch $f_1(p)$ als Funktion der Belastung P zu bestimmen. Da bei der angewendeten Dichtungsart (Ledermanschette am Kolben) $f_1(p)$ von P unabhängig ist, enthält dieser Quotient nur die Abhängigkeit der Größe $f_2(p; P)$ von P, wobei in Rücksicht auf die geringe Größe der Abhängigkeit diese als lineare Funktion von P angesetzt werden darf; also

$$\frac{f_2(p; P)}{f_1(p)} = F(P) = a' - b' \cdot P. \quad (6)$$

Theoretisch ist (6a) $\Delta_2''' = 2 \cdot \varepsilon_s \cdot f_2$, wobei ε_s die spezifische Stauchung ist:

$$\varepsilon_s = \frac{\mu}{E} \cdot \frac{P}{f_2}; \; \mu = \frac{1}{m}. \quad (6b)$$

Mithin wird aus Gleichung (6)

$$F(P) = \frac{f_2(p; o)}{f_1(p)} (1 - 1{,}12 \cdot 10^{-6} \cdot P). \quad (7)$$

Experimentell ergibt sich statt $1{,}12 \cdot 10^{-6}$ der Wert $1{,}0 \cdot 10^{-6}$. Das ist in Anbetracht der Tatsache, daß es sich um Korrektionsgrößen handelt, die ohnehin sehr klein und daher aus der Differenz von beobachteten großen numerischen Werten nur schwer zu errechnen sind, als gute Übereinstimmung anzusehen. Die Linearität der gefundenen Werte ergibt die Gewähr, daß das Hookesche Gesetz, innerhalb dessen die rechnerische Ermittlung dieser Korrektionen gilt, erfüllt ist. Aus dieser Übereinstimmung zwischen dem beobachteten und berechneten Wert von Δ_2''' wird gefolgert, daß auch Δ_2'' in gleicher Weise durch die Theorie erfaßt wird. Damit ist dann aber die Möglichkeit gegeben, die anderen wirksamen Querschnitte aus den Beobachtungen zu berechnen. So folgt zum Beispiel bei entsprechender Umformung aus den Gleichungen (4a) und (4b)

$$\left.\begin{aligned} a \cdot q_x(500) &= f_1(500) = f_1(300) + \Delta_1, \\ b \cdot q_x(500) &= f_2(500) = f_2(300) + \Delta_1 + \Delta_2'' - \Delta_2'''. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Dabei sind a und b Konstanten, die sich aus den Belastungen der Waagen ergeben. $A_2'' - A_2''' = c$ gesetzt, ergibt mithin

$$q_x(500) = \frac{f_1(300) - f_2(300) - c}{a - b}. \qquad (9)$$

Die neu zu eichende Druckwaage bis 5000 kg/cm² mit dem wirksamen Querschnitt q_x besitzt einen ungedichteten Differentialkolben (Abb. 2), an

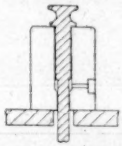

Abb. 2. Ungedichteter Differentialkolben.

den die Gewichte unmittelbar angehängt werden. Wegen des dichten Einpassens dieses Kolbens in seinen Zylinder kann diese Waage erst von 1400 kg/cm² an benutzt werden. Deshalb ist bis zu diesem Druck eine Ersatzwaage verwendet, damit der Anschluß von niedrigsten Druckwerten herauf gewährleistet ist. Es hat sich dabei gezeigt, daß die Werte der wirksamen Querschnitte für die Ersatzwaage und für die Waage mit dem Querschnitt q_y bis auf etwa 0,5 Promille mit den aus den theoretischen Aufweitungen berechneten übereinstimmen.

Der Vergleich der neuen Druckwaage bis 5000 kg/cm² und der mit dem Querschnitt q_y ist experimentell bis etwa 3000 kg/cm² durchgeführt. Von diesem Druck an war die Differentialdruckwaage für die Durchführung dieser Versuche nicht mehr ausreichend abzudichten. Das Ergebnis ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle I.

p in kg/cm²	q_x in cm²
1400	0,25008
2000	0,25040
2600	0,25070

Diese Werte sind darstellbar durch die Gleichung

$$q_x = 0{,}25008\,\{1 + 2{,}0 \cdot 10^{-6}(p - 1400)\}, \qquad (10)$$

während sich als theoretischer Druckkoeffizient unter Berücksichtigung der verschiedenen Einwirkungen des Druckes und der Gewichte ein Wert zwischen 1,8 und $2{,}0 \cdot 10^{-6}$ ergibt.

Damit ist auch die Extrapolation bis auf eine Unsicherheit von 0,5–1 Promille festgelegt. Mittels Gleichung (10) kann als wirksamer Querschnitt der neuen Druckwaage in Abhängigkeit vom Druck folgende Tabelle II aufgestellt werden:

Tabelle II.

p in kg/cm²	q_x in cm²
1400	0,25008
2000	0,25038
2500	0,25063
3000	0,25088
3500	0,25113
4000	0,25138
4500	0,25163
5000	0,25188

So ist erreicht, daß mit Hilfe einer Differentialwaage (Abb. 1 und 1 b) der wirksame Querschnitt einer Druckwaage bestimmt werden konnte, indem die rechnerisch ermittelten Korrektionsgrößen für die Differentialwaage experimentell gestützt wurden.

Versuche bei Drucken von 5000 kg/cm².

II. Absolutbestimmung der Kompressibilität von festen Körpern[1]).

Von H. Ebert.

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Kompressibilitäten an Einkristallen von Eisen, Aluminium, Gold, Blei, Silber und Magnesium sowie an Polykristallen von Kupfer, Manganin und Stahl sind mit Hilfe einer Komparatormethode bis zu Drucken von 5000 kg/cm² absolut gemessen worden.

Einleitung.

Nachdem die Druckwaage fundamental bestimmt worden war, konnte dazu übergegangen werden, Untersuchungen über Stoffeigenschaften bis zu Drucken von 5000 kg/cm² durchzuführen. Zunächst wurden Kompressibilitätsmessungen ausgeführt.

Die Kompressibilität $\varkappa$ (isotherme kubische Zusammendrückbarkeit) eines festen Körpers bei allseitiger gleichmäßiger Belastung ist die relative Volumenverminderung $(-dv/v)$ geteilt durch die zugehörige Druckerhöhung (dp)

$$\varkappa = -\frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dp}\right)_T. \qquad (1)$$

Wird die Änderung der Lineardimensionen (gemessen an stabförmigen Versuchsproben) beobachtet, so ist die lineare Zusammendrückbarkeit in entsprechender Weise zu bilden:

$$\varkappa_l = -\frac{1}{l}\left(\frac{dl}{dp}\right)_T. \qquad (2)$$

1) An den Vorversuchen und der Durchbildung der Apparatur war zunächst Dipl.-Ing. Zimmer, später und bei Fortführung der Versuche der Technische Angestellte Möhle beteiligt.

Daraus kann je nach dem Kristallsystem, zu dem der betreffende Versuchsstoff gehört, die kubische Zusammendrückbarkeit errechnet werden. Für kubische Gitter ist

$$\varkappa = 3\varkappa_l, \qquad (3a)$$

für hexagonale Gitter

$$\varkappa = \varkappa_{l\parallel} + 2\varkappa_{l\perp}, \qquad (3b)$$

wobei $\varkappa_{l\parallel}$ die lineare Zusammendrückbarkeit in Richtung der Hauptachse, $\varkappa_{l\perp}$ senkrecht dazu bedeutet.

Die Kompressibilität wird bestimmt, indem l vor dem Versuch durch Abmessung auf einer Teilmaschine und die durch Steigerung des Druckes von 1 auf p kg/cm² bedingte Längenänderung die Δl durch eine besonders ausgearbeitete Methode gemessen wurde. Aus den Beobachtungen läßt sich $\Delta l/l$ als Funktion des Druckes p ableiten. Diese Gleichung differenziert, ergibt $\varkappa_l$.

Messung von Δl.

Zur Messung der Längenänderung Δl ist eine Komparatormethode verwendet worden. Der Versuchsstab selbst befand sich in dem sonst mit Öl gefüllten Hohlraum eines Druckkörpers, der mit Fenstern (siehe Abb. 1) versehen war, so daß die Enden des Stabes sichtbar waren und die

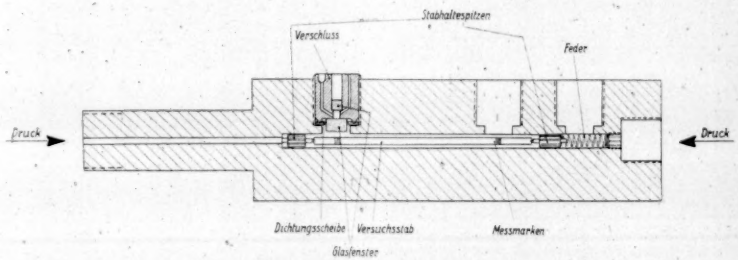

Abb. 1. Druckkörper für Kompressibilitätsbestimmung.

Längenänderung absolut gemessen werden konnte. Der Druckkörper wurde so ausgebildet, daß man zwei verschiedene Stablängen (10 und 15 cm) gebrauchen konnte. Der Versuchsstab selbst erhielt mit Hilfe einer Teilmaschine[1]) an den beiden Enden je 3–5 Teilstriche, die unter sich um je $^1/_2$ mm voneinander entfernt waren. Diese Teilstriche wurden durch zwei auf einer Invarplatte befestigte Mikroskope mit Fadenmikrometer beobachtet. Im Gesichtsfeld der beiden Mikroskope befand sich je ein fester Faden. Wird der Abstand der beiden Mikroskope während des Versuches konstant gehalten, so ändert sich auch der Abstand dieser beiden Einstellfäden nicht, so daß die Verschiebung der Strichmarken auf dem Versuchsstab gegenüber den feststehenden Fäden gemessen werden konnte.

Eine Schwierigkeit bereiteten zunächst die unter Druck stehenden, abschließenden Glasplatten. Durch ihre Verbiegung traten Ablenkungen der Lichtstrahlen auf, welche eine nicht durch Druckeinwirkung verursachte Verschiebung der Marken des Versuchsstabes vortäuschten. Daher wurden die Fenster umgebaut, indem unter Verwendung einer Druckflüssigkeit (Paraffinöl) von fast dem gleichen Brechungsexponenten wie das Glas über die dem Druck ausgesetzten Glasplatten nochmals eine Ölschicht (siehe Abb. 1) und darauf eine zweite, nunmehr keinem Druck ausgesetzte Glasplatte gelegt wurde. Damit durch etwaige Standänderungen des Öls zwischen den Glasplatten keinerlei Überdruck auftrat, erhielt das mittlere Einsatzstück (der eigentliche Fensterhalter) zum Ausgleich 2 enge Kanäle. Die Mikroskope wurden in ihrer Vergrößerung so eingestellt, daß eine sichere Ablesung auf 1 μ möglich war.

Messung und Erzeugung von Δp.

Die Größe Δp wurde stets gleich $p-1$ gesetzt, wobei p den Druck bedeutet, bei dem die Längenänderung Δl gemessen wurde. Die Drucke sind, um die Unbequemlichkeit einer Druckwaage zu vermeiden (schwieriges Abdichten bei höheren Drucken oder ständiger Ausfluß der Druckflüssigkeit bei ungedichtetem Kolben) auf elektrischem Wege gemessen worden, indem in Anlehnung an das Widerstandsthermometer ein Widerstandsmanometer benutzt wurde[1]). Die Spule des Widerstandsmanometers bestand aus

1) K. Scheel, Zeitschr. f. Instr.-Kde. **16**, 321, 1896.

1) E. Lisell, Öfersigt af Kongl. Vetenskaps-Acad. Förhandlingar, Nr. 9, S. 697, (Stockholm 1898); siehe auch B. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **44**, 221, 1909 und **47**, 321, 1912.

Manganindraht von etwa 80 Ohm und einem Druckkoeffizienten von $2{,}32 \cdot 10^{-6}$ je 1 kg/cm². Weitere Ausführungen über das Verhalten der Widerstandsmanometer sollen bei Gelegenheit der Veröffentlichung von Widerstandsänderungen unter Druck bekannt gegeben werden.

Erzeugt sind diese Druckänderungen, die sich bis 5000 kg/cm² erstreckten, mittels einer hydraulischen Presse (Übersetzungsverhältnis 1:10; siehe Abb. 2[1]). Mit Hilfe einer Kolbenpumpe wurde zunächst auf Seite der eigentlichen Versuchsapparatur ein bestimmter Vordruck her-

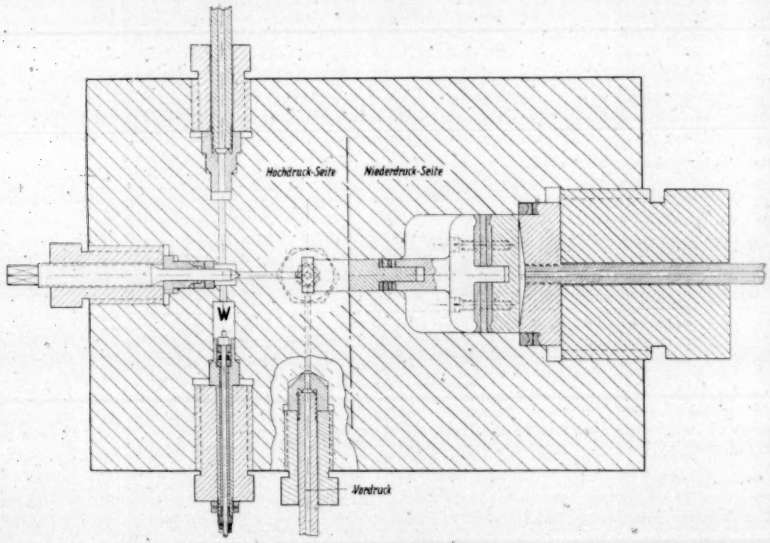

Abb. 2. Druckpresse.

gestellt. Alsdann wurde auf seiten des größeren Kolbens Druck gegeben, so daß der hydraulische Stempel mit seinem schmaleren Teil in die Hauptapparatur hineingedrückt wurde. Dadurch wird der Raum verringert und mithin der Druck gesteigert. Es sind 2 Abschließspindeln eingebaut, die eine als zweite Abstellung zur Vordruckpumpe, die andere zwecks Abstellen der Hauptapparatur. Bei *W* ist das Widerstandsmanometer eingebaut, dessen Widerstand nach einer Kompensationsmethode gemessen ist.

Ergebnisse.

Untersucht sind bei 20° C die Stoffe Eisen, Aluminium, Gold, Blei, Silber und Magnesium (drei Orientierungen) in Einkristallform[2]) und Kupfer, Manganin, sowie Stahl im polykristallinen Zustand.

Mit Hilfe der oben beschriebenen Anordnung sind die in nachfolgenden Tabellen mitgeteilten Werte gefunden worden. Es ist die Zusammendrückung in Millimeter/Meter angegeben. Die Werte ließen sich im allgemeinen durch eine Gleichung zweiten Grades für den Druck befriedigend darstellen. Die auf Grund der Messungen aufgestellte Formel ist jeweils mitgeteilt und die von Bridgman[3]) veröffentlichte, soweit vorhanden, in Klammern hinzugefügt. Die Gleichungen von Bridgman beziehen sich für Stoffe mit kubischem Gitter auf Polykristalle.

1) Die hydraulische Presse wurde auf Anregung und nach Angaben der Reichsanstalt von der Firma Schäffer & Budenberg, die Kolbenvorpumpe nach besonderen Angaben von der von Reg.-Rat Dr. Keil geleiteten Hauptwerkstatt der Reichsanstalt gebaut.

2) Reg.-Rat Dr. Goens bin ich für entgegengebrachtes Interesse und für Überlassung der Einkristalle zu Dank verpflichtet, den Goldeinkristall stellte in dankenswerter Weise das Kältelaboratorium der PTR. zur Verfügung.

3) P. W. Bridgman, The physics of high pressure (London 1931) und Proc. Amer. Acad. 58, 166, 1923.

Tabelle I.

Eisen-Einkristall.

$\Delta l/l = 1{,}97 \cdot 10^{-7} \cdot p - 0{,}4 \cdot 10^{-12} \cdot p^2$.

[Bridgman:

$\Delta l/l = 1{,}95 \cdot 10^{-7} \cdot p - 0{,}7 \cdot 10^{-12} \cdot p^2$].

p kg/cm²	mm/m beob	mm/m ber
1539	0,295	0,304
1961	0,385	0,385
2981	0,580	0,585
4157	0,815	0,812
4867	0,950	0,955

Tabelle II.

Aluminium-Einkristall.

$\Delta l/l = 4{,}48 \cdot 10^{-7} \cdot p - 0{,}8 \cdot 10^{-12} \cdot p^2$.

[Bridgman:

$\Delta l/l = 4{,}44 \cdot 10^{-7} \cdot p - 1{,}67 \cdot 10^{-12} \cdot p^2$].

p kg/cm²	mm/m beob	mm/m ber
1505	0,675	0,674
2476	1,105	1,105
4102	1,830	1,830

Tabelle III.

Gold-Einkristall.

$\Delta l/l = 1{,}96 \cdot 10^{-7} \cdot p - 2{,}0 \cdot 10^{-12} \cdot p^2$.

[Bridgman:

$\Delta l/l = 1{,}94 \cdot 10^{-7} \cdot p - 1{,}1 \cdot 10^{-12} \cdot p^2$].

p kg/cm²	mm/m beob	mm/m ber
1506	0,295	0,290
2461	0,470	0,475
3999	0,750	0,750

Tabelle IV.

Blei-Einkristall.

$\Delta l/l = 8{,}00 \cdot 10^{-7} \cdot p - 4 \cdot 10^{-12} \cdot p^2$.

[Bridgman:

$\Delta l/l = 7{,}83 \cdot 10^{-7} \cdot p - 5{,}7 \cdot 10^{-12} \cdot p^2$].

p kg/cm²	mm/m beob	mm/m ber
1487	1,22	1,19
2438	1,91	1,93
4104	3,26	3,23

Tabelle V.

Silber-Einkristall.

$\Delta l/l = 3{,}35 \cdot 10^{-7} \cdot p - 0{,}5 \cdot 10^{-12} \cdot p^2$.

[Bridgman:

$\Delta l/l = 3{,}28 \cdot 10^{-7} \cdot p - 1{,}47 \cdot 10^{-12} \cdot p^2$].

p kg/cm²	mm/m beob	mm/m ber
1521	0,51	0,51
2498	0,83	0,83
4200	1,41	1,40

Tabelle VI.

Magnesium-Einkristall.

$\Delta l/l = a \cdot 10^{-7} \cdot p - b \cdot 10^{-12} \cdot p^2$.

p kg/cm²	Achsenwinkel 29° a 9,68 b 7,0 mm/m beob	ber	p kg/cm²	Achsenwinkel 63° a 9,75 b 7,0 mm/m beob	ber	p kg/cm²	Achsenwinkel 72° 40′ a 9,77 b 9,0 mm/m beob	ber
1506	1,44	1,44	1569	1,41	1,42	1518	1,44	1,46
2463	2,30	2,34	2442	2,30	2,34	2474	2,35	2,36
						2915	2,79	2,78
4131	3,88	3,88	4118	3,93	3,93	3719	3,48	3,50

Tabelle VII.

Kupfer (Polykristall).

$\Delta l/l = 2{,}39 \cdot 10^{-7} \cdot p - 0{,}79 \cdot 10^{-12} \cdot p^2$.

(Bridgman hat die gleiche Formel.)

p kg/cm²	mm/m beob	mm/m ber	p kg/cm²	mm/m beob	mm/m ber
521	0,11	0,12	2451	0,62	0,58
986	0,24	0,23	3005	0,71	0,71
1488	0,37	0,35	3555	0,83	0,84
1952	0,48	0,46	3762	0,88	0,88

Tabelle VIII.

Manganin (Polykristall).

$\Delta l/l = 2{,}75 \cdot 10^{-7} \cdot p - 2{,}0 \cdot 10^{-12} \cdot p^2$.

p kg/cm²	mm/m beob	mm/m ber	p kg/cm²	mm/m beob	mm/m ber
528	0,150	0,140	2943	0,820	0,790
992	0,300	0,271	3649	0,965	0,970
1544	0,415	0,420	4102	1,060	1,100
1992	0,545	0,540	4536	1,195	1,200
2492	0,665	0,670			

Aus den Unterschieden gegen die Bridgmanschen Werte kann man schließen, daß im allgemeinen die Kompressibilität der Einkristalle ein wenig größer ist als die eines Polykristalles des gleichen Stoffes. Dafür erscheint die Änderung der Kompressibilität mit dem Druck ein wenig geringer. Wenn hierin der Gold-Einkristall eine Ausnahme zu machen scheint, so muß bemerkt werden, daß gerade der Gold-Kristall eine für die Apparatur nicht günstige Abmessung hatte.

Tabelle IX.

Stahl (Polykristall).

$\Delta l/l = 2{,}10 \cdot 10^{-7} \cdot p - 1{,}0 \cdot 10^{-12} \cdot p^2$.

p	mm/m	
kg/cm²	beob	ber
1485	0,32	0,31
2401	0,54	0,52
4133	0,87	0,87

Daher ist bei ihm die Genauigkeit nicht so hoch wie bei den anderen Stoffen. Die am polykristallinen Kupfer gefundenen Werte sind befriedigend durch die Bridgmansche Gleichung darstellbar, so daß eine neue Formel nicht aufgestellt zu werden braucht.

Aus den für drei verschiedene Richtungen eines Magnesium-Einkristalls gefundenen Werten lassen sich die linearen Kompressibilitäten für die Richtungen senkrecht und parallel zur Achse finden. Zu diesem Zweck werden die Werte der Kompressibilität in Abhängigkeit von $\cos^2\alpha$ auf getragen, wo α der Winkel der Stabachse gegen die hexagonale Achse ist, und die Ordinatenwerte für die Abszissen 0 und 1 abgelesen (siehe Abb. 3); man erhält für 90°

$$\varkappa_\perp = 9{,}79 \cdot 10^{-7} \text{ je kg/cm}^2$$

und für 0°

$$\varkappa_{||} = 9{,}65 \cdot 10^{-7} \text{ je kg/cm}^2.$$

Die entsprechenden Werte nach Bridgman sind $K_\perp = 9{,}88$ und $K_{||} = 9{,}75 \cdot 10^{-1}$. Der Wert für den Koeffizienten, durch welchen die Veränderung der Kompressibilität mit dem Druck angegeben wird, ist $8{,}5 \cdot 10^{-12}$ bzw. $6{,}5 \cdot 10^{-12}$ gegenüber den Bridgmanschen Werten von 9,5 bzw. $6{,}2 \cdot 10^{-12}$.

$K_{\perp} = 9{,}79 \cdot 10^{-7}$ je kg/cm²,

$K_{||} = 9{,}65 \cdot 10^{-7}$ je kg/cm².

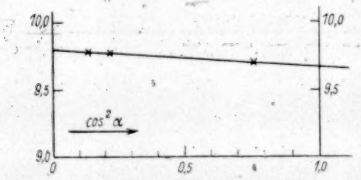

Abb. 3. *Mg*-Einkristall Kompressibilität in Abhängigkeit von der Richtung des Kristalls.

Tabelle X.

Längenänderung in mm/m zwischen 0 und p kg/cm².

p kg/cm²	*Ag*	*Al*	*Au*	*Cu*	*Fe*	*Mg*		*Pb*	Manganin	Stahl
1000	0,335	0,445	0,195	0,235	0,195	0,955	0,970	0,795	0,275	0,210
2000	0,670	0,890	0,385	0,475	0,390	1,905	1,925	1,585	0,545	0,415
3000	1,000	1,340	0,570	0,731	0,590	2,840	2,865	2,365	0,810	0,620
4000	1,335	1,780	0,755	0,940	0,780	3,755	3,780	3,135	1,070	0,825
5000	1,660	2,220	0,925	1,170	0,975	4,655	4,680	3,900	1,325	1,025

Endlich sind in der letzten Tabelle XI die kubischen Kompressibilitätskoeffizienten für $p = 0$ — gemäß Gleichung (3a) (bei Magnesium nach [3b]) und den gefundenen, numerischen Gleichungen errechnet — zusammengestellt.

Tabelle XI.

$\varkappa$ = kubischer Kompressibilitätskoeffizient für $p = 0$.

	Ag	*Al*	*Au*	*Cu*	*Fe*	*Mg*	*Pb*	Manganin	Stahl
$K \cdot 10^7$	10,05	13,44	5,88	7,17	5,91	29,09	24,00	8,25	6,30

Zusammenfassung. An den Einkristallen Silber, Aluminium, Gold, Eisen, Magnesium (drei Richtungen), Blei und den Polykristallen Kupfer, Manganin, Stahl sind Kompressibilitäten mittels einer Komparatormethode absolut bestimmt worden. Es zeigt sich, daß im allgemeinen die Werte für Einkristalle etwas höher liegen, als für Polykristalle des gleichen Stoffes. Dafür ist aber die Veränderlichkeit der Kompressibilität mit dem Druck geringer. Der Druck selbst ist mit einem Widerstandsmanometer in Analogie des Widerstandsthermometers gemessen worden. Für die durch den Druck p bedingte Längenänderung in mm/m ergeben sich — nunmehr tabellenmäßig aus den angegebenen Formeln berechnet und auf 5 Einheiten der dritten Dezimalen abgerundet — folgende Werte.

(Eingegangen 12. April 1935.)

Kristallwachstum und Kristallkeimbildung.

Von I. N. Stranski und R. Kaischew.

1. Seit den grundlegenden Arbeiten von Gibbs[1]) hat die physikalische Theorie des Kristallwachstums und der Keimbildung erst in den letzten Jahren wesentliche Fortschritte zu verzeichnen, indem der Mechanismus dieser Vorgänge durch präzise physikalische Vorstellungen geklärt werden konnte. In dieser Hinsicht sind insbesondere zu erwähnen einerseits die Volmersche Aufstellung eines theoretisch gut fundierten Ausdruckes für die Keimbildungsgeschwindigkeit, sowie die Einführung des Begriffes des zweidimensionalen Keims[2]), und andererseits der Gedanke von Kossel[3]) und Stranski[4]), die elementaren Vorgänge beim Kristallwachstum an Hand der Abtrennungsarbeiten der einzelnen Bausteine an der Kristalloberfläche zu verfolgen.

Die Volmerschen Arbeiten wiesen den Weg zu einer quantitativen Erfassung der Vorgänge der Keimbildung und des Kristallwachstums. Es fehlte ihnen aber insbesondere an einem detaillierten Mechanismus der Bildung der zweidimensionalen Keime[1]), wodurch auch die Volmersche Betrachtungsweise gegenüber Wachstumsvorgängen an Kristallflächen, bei denen keine zweidimensionale Keimbildung vorliegt, versagte[2]).

Die Überlegungen von Kossel und Stranski ermöglichten es ihrerseits, Folgerungen über die Struktur von Kristallflächen zu ziehen, und lieferten ganz allgemein ein anschauliches qualitatives Bild des Kristallwachstums und der Vorgänge an Kristalloberflächen. Es konnte gezeigt werden, daß das Kristallwachstum meistens tatsächlich über Bildung zweidimensionaler Keime vor sich geht und daß bei der Bildung einer einzelnen Atomreihe längs eines zweidimensionalen Kristallgebildes ebenfalls eine Energieschwelle bestehen muß. Der innere Zusammenhang der Theorie von Kossel und Stranski mit der Volmerschen war aber nicht ersichtlich, und es bestand sogar der Anschein, als ob zwischen beiden ein Gegensatz bestehe.

Wie die Verfasser in einigen kürzlich erschienenen Arbeiten zeigten[3]), läßt sich das ganze Problem von Keimbildung und Kristallwachstum quantitativ behandeln, und zwar nur auf Grund der Abtrennungsarbeiten der einzelnen Bausteine, indem man dieselben konsequent in die statistische Behandlung des Problems einführt. Dadurch erwies es sich auch, daß tatsächlich zwischen der Volmerschen Theorie und derjenigen von Kossel und Stranski ein innigster Zusammenhang besteht und daß sie sich im Grunde genommen gegenseitig ergänzen.

2. Wir wollen im folgenden das ganze Problem an Hand eines möglichst vereinfachten Modells

1) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien. Leipzig 1892. Vgl. auch J. J. P. Valeton, Ber. Sächs. Ges. **67**, 1, 1915, wo die schwer zugänglichen diesbezüglichen Arbeiten von Gibbs zum Teil wiedergegeben sind. Gibbs hatte einerseits die dreidimensionale Keimbildungsarbeit thermodynamisch abgeleitet und andererseits schon angedeutet, daß das Kristallwachstum in zwei wesentlich verschiedene Stufen zu zerlegen ist: in die Entstehung einer Kristallnetzebene und in die Ausbreitung der einmal entstandenen Netzebene. Zu der letzten Konsequenz kamen später auch Volmer, Zeitschr. f. phys. Chem. **102**, 270, 1922, und K. Spangenberg, Zeitschr. f. Krist. **59**, 383, 1923/24.

2) M. Volmer u. A. Weber, Zeitschr. f. phys. Chem. **119**, 277, 1926; L. Farkas, Zeitschr. f. phys. Chem. **125**, 236, 1927; M. Volmer, Zeitschr. f. Elektrochem. **35**, 555, 1929; H. Brandes, Zeitschr. f. phys. Chem. **126**, 198, 1927; M. Volmer u. M. Marder, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **154**, 97, 1931; H. Brandes u. M. Volmer, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **155**, 466, 1931; M. Volmer u. W. Schultze, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **156**, 1, 1931; M. Volmer u. H. Flood, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **170**, 273, 1934; H. Flood, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **170**, 286, 1934. Vgl. auch I. N. Stranski u. D. Totomanow, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **163**, 399, 1933.

3) W. Kossel, Nachr. Götting. Ges. S. 135, 1927; Leipziger Vorträge S. 1, 1928; Probleme der modernen Physik, herausgeg. von P. Debye, Leipzig 1928, letzte Abhandlung; Naturwiss. **18**, 901, 1930.

4) I. N. Stranski, Zeitschr. f. phys. Chem. **136**, 259, 1928; (B) **11**, 342, 1931; (B) **17**, 127, 1932; I. N. Stranski u. R. Kaischew, Z. f. Krist. **78**, 373, 1931; I. N. Stranski u. L. Krastanow, Zeitschr. f. Krist. **83**, 155, 1932; I. N. Stranski, R. Kaischew u. L. Krastanow, Zeitschr. f. Krist. **88**, 325, 1934. Vgl. auch I. N. Stranski, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **142**, 453, 1929; I. N. Stranski u. K. Kuleliew, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **142**, 467, 1929; I. N. Stranski u. Z. C. Mutaitschiew, Zeitschr. f. Elektrochem. **35**, 393, 1929; Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **150**, 135, 1930; I. N. Stranski, Zeitschr. f. Elektrochem. **36**, 25, 1930; Zeitschr. f. phys. Chem., Bodenstein Fstbd., 230, 1931; R. Kaischew u. L. Krastanow, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **23**, 158, 1933. In der letzten Arbeit wurde das Verhältnis λ_m/σ_m bei Flüssigkeiten und Kristallen diskutiert und der Stefansche Satz berichtigt.

1) Im Rahmen der Volmerschen Betrachtungsweise war es nicht möglich, eine eindimensionale Keimbildungsarbeit zu definieren. Vgl. H. Brandes, Zeitschr. f. phys. Chem. **126**, 202, 1927.

2) Vgl. I. N. Stranski, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **17**, 153, 1932.

3) I. N. Stranski u. R. Kaischew, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **26**, 100, 1934; R. Kaischew u. I. N. Stranski, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **26**, 114, 1934; I. N. Stranski u. R. Kaischew, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **26**, 312, 1934; R. Kaischew u. I. N. Stranski, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **26**, 317, 1934; (A) **170**, 295, 1934. Vgl. auch den Vortrag von I. N. Stranski, gehalten anläßlich des Mendelejew-Jubiläumskongresses zu Leningrad am 14. September 1934, erscheint demnächst im Kongreß-Festband.

verfolgen, indem wir die von uns früher ausgeführten Berechnungen zusammenhängend und möglichst anschaulich wiedergeben. Auf die Frage, ob es überhaupt sinnvoll ist, die Betrachtungen an einem schematisierten Modell durchzuführen, muß geantwortet werden, daß das prinzipiell Wichtige für das Problem weitgehend unabhängig von den speziellen Eigenschaften eines Kristalls sein muß und daß es daher auch am einfachsten Modell zu erkennen sein wird.

Als Modell eines Kristalls nehmen wir einen solchen mit einfachem kubischen Gitter, es sollen nur Kräfte, die zwischen nächsten Nachbarn im Kristallgitter wirken, berücksichtigt werden. So können wir von einer Gitterdeformation an der Kristalloberfläche ganz absehen, und als Gleichgewichtsform (siehe weiter unten) ergibt sich die einfache Kristallform des Würfels. Wir machen weiter die ganze Betrachtung bei einer hinreichend tiefen Temperatur, bei welcher der Wärmeinhalt des Kristalls selbst vernachlässigt werden kann.

Wir betrachten zunächst das Gleichgewicht eines derartigen Kristalls mit seiner Umgebung, die nur seinen verdünnten einatomigen Dampf enthält. Dann ist das Gleichgewicht zwischen Kristall und Kristallumgebung durch die bekannte Dampfdruckgleichung

$$\ln p = -\overline{\varphi}/kT + 5/2 \cdot \ln T + i$$

gegeben, worin $i = \ln\left[\left(\frac{2\pi M}{N}\right)^{3/2} \frac{k^{5/2}}{h^3}\right]$ die chemische Konstante und $\overline{\varphi}$ die Zunahme an potentieller Energie bedeutet, welche eine Molekel

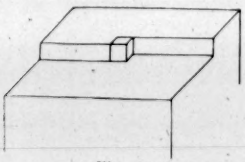

Fig. 1.

im Mittel beim Übergang von der Kristalloberfläche in die Dampfphase beim absoluten Nullpunkt erfährt. Ist der Kristall unendlich groß, so ist $\overline{\varphi}$ genau gleich der Abtrennungsarbeit $\varphi_{1/2}$ einer Molekel von der Lage am halben Kristall[1]) (vgl. Figur 1), welche Lage den wiederholbaren Wachstumsschritt darstellt. Dies ist ohne weiteres ersichtlich, wenn man bedenkt, daß beim unendlich großen Kristall sich sowohl der Aufbau, wie auch der Abbau, durch Anlagerungen bzw. Abtrennungen von Bausteinen, die sich nur in dieser Lage befinden, führen läßt. Die Lage am halben Kristall bleibt bei allen diesen Elementarprozessen erhalten.

Soweit das Gleichgewicht eines unendlich großen Kristalls.

Wenden wir uns nun zum Gleichgewicht eines endlichen Kristalls, so stoßen wir auf die Notwendigkeit, die mittlere Abtrennungsarbeit $\overline{\varphi}$ genauer anzugeben. Die Abtrennungsarbeit $\varphi_{1/2}$ von der Lage am halben Kristall kann nunmehr nicht für das Gleichgewicht maßgebend sein, denn sie ist praktisch stets (in unserem Falle streng) unabhängig von der Kristallgröße, wogegen bekanntlich der Dampfdruck von der Kristallgröße abhängt. Die Abweichungen der Abtrennungsarbeiten beim Beginn und Abschluß einer jeden einzelnen Reihe bzw. Netzebene gegenüber denen vom halben Kristall fallen mit abnehmender Kristallgröße immer mehr und mehr ins Gewicht, und gerade diese Abweichungen müssen wir jetzt bei der Ermittlung von $\overline{\varphi}$ in Betracht ziehen. In unserem Fall, wo wir alle Abtrennungsarbeiten genau angeben können, ist es leicht, $\overline{\varphi}$ zu bestimmen, d. h. die Energie, die im Mittel jedem Oberflächenbaustein zugeführt werden muß, um eine ganze oberste Kristallflächennetzebene beim absoluten Nullpunkt zu verdampfen.

Wir wollen das Gesagte der Anschaulichkeit wegen an unserem Kristallmodell ausführen. Wir bezeichnen mit φ die nötige Arbeit, um zwei nächste Kristallbausteine im Abstand r_0 voneinander zu trennen. Dann ist die Abtrennungsarbeit eines Bausteins von der Lage am halben Kristall $\varphi_{1/2} = 3\varphi$.

In Fig. 2 ist eine oberste Würfelnetzebene des Kristalls dargestellt. Bezeichnen wir die Kantenlänge des Würfels mit a_3, so ist die Anzahl der Bausteine, welche auf eine einzelne Würfelkante entfallen, mit $a_3/r_0 = n_3$ gegeben. Wir führen die Ablösung der Oberflächenbausteine in drei Schritten durch: Zunächst

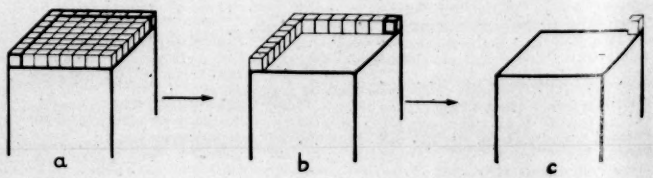

Fig. 2.

[1]) W. Kossel, Nachr. Götting. Ges., S. 135, 1927; I. N. Stranski, Zeitschr. f. phys. Chem. **136**, 259, 1928.

verdampfen wir der Reihe nach alle Bausteine der Netzebene bis auf die zwei Kantenreihen, die in Fig. 2b noch vorhanden sind, wobei für die Abtrennung eines jeden Bausteines die Arbeit 3φ und insgesamt die Arbeit $(n_3-1)^2 \cdot 3\varphi$ zu leisten ist. Dann verdampfen wir die Bausteine der zwei übriggebliebenen Kantenreihen bis auf einen letzten Baustein, der in Fig. 2c dargestellt ist, wobei jetzt für die Abtrennung eines jeden Bausteins die Arbeit 2φ und insgesamt die Arbeit $2(n_3-1)\cdot 2\varphi$ zu leisten ist. Schließlich lösen wir auch den letzten Baustein ab, dessen Abtrennungsarbeit gleich φ ist. Die gesuchte mittlere Abtrennungsarbeit ist demnach

$$\overline{\varphi}_{a_3} = \frac{(n_3-1)^2\cdot 3\varphi + 2(n_3-1)\cdot 2\varphi + \varphi}{n_3^2}$$

$$= 3\varphi - \frac{2\varphi}{n_3} = \varphi_{1/2} - \frac{2\varphi r_0}{a_3}.$$

Nach obigem gelten für die Dampfdrucke eines unendlich großen und eines endlichen Kristalls mit Kantenlänge a_3 die Gleichungen:

$$\ln p_\infty = -\varphi_{1/2}/kT + 5/2 \cdot \ln T + i$$

bzw.

$$\ln p_{a_3} = -\overline{\varphi}_{a_3}/kT + 5/2 \cdot \ln T + i.$$

Aus diesen Gleichungen folgt direkt die Gleichung

$$\ln \frac{p_{a_3}}{p_\infty} = (\varphi_{1/2} - \overline{\varphi}_{a_3})/kT,$$

welche die Thomson-Gibbssche Gleichung in einer veränderten Schreibweise darstellt. Berücksichtigen wir, daß bei unserem Kristallmodell die spezifische Oberflächenenergie der Würfelfläche $\sigma = \varphi/2r_0^2$ und $\varphi_{1/2} - \overline{\varphi}_{a_3} = 2\varphi r_0/a_3$ ist, so erhalten wir tatsächlich die Thomson-Gibbssche Gleichung in der üblichen Schreibweise:

$$RT \ln \frac{p_{a_3}}{p_\infty} = \frac{4r_0^3 N}{a_3} \cdot \frac{\varphi}{2r_0^2} = \frac{4M\sigma}{a_3 \varrho}.$$

Die hier gegebene Ableitung der Thomson-Gibbsschen Gleichung zeigt, daß einem jeden Kriställchen (von der Gleichgewichtsform) ein eindeutig bestimmter Dampfdruck zugeordnet ist, nicht aber umgekehrt; da nämlich das Kriställchen nur um ganze Netzebenen wächst, so kann sein Dampfdruck auch nur bestimmte diskrete Werte annehmen, die aber auf der durch die Thomson-Gibbssche Gleichung gegebenen Kurve liegen.

3. Um dem Mechanismus des Gleichgewichts und überhaupt des Wachstums und des Auflösens eines endlichen Kristalls näherzukommen, wollen wir mit Volmer annehmen, daß das Wachstum und das Auflösen nur über Bildung bzw. Ablösung zweidimensionaler Gebilde vonstatten geht. Für den Fall des einfachen kubischen Gitters wurde diese Annahme auch durch die Diskussion der elementaren Anlagerungsvorgänge voll bestätigt[1]). Wir diskutieren weiter den Fall, daß ein dreidimensionaler Keim (unter Keim soll hier einfach ein Kristall verstanden werden, der gerade im Gleichgewicht mit seiner Umgebung steht) und der auf dessen Oberflächen entstandene zweidimensionale Keim sich gleichzeitig im Gleichgewicht mit derselben Dampfphase befinden ($p_{a_3} = p_{a_2}$).

Auf Grund der mittleren Abtrennungsarbeit $\overline{\varphi}$ ergibt sich sofort die Bedingung des gemeinsamen Gleichgewichtes: Die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein für eine ganze Flächennetzebene des dreidimensionalen Keims ($\overline{\varphi}_{a_3}$) muß gleich der mittleren Abtrennungsarbeit pro Baustein für die Randreihe des zweidimensionalen Keims ($\overline{\varphi}_{a_2}$) sein.

Die Bestimmung der mittleren Abtrennungsarbeit $\overline{\varphi}_{a_2}$ für den Rand a_2 des zweidimensionalen Keims (dessen Gleichgewichtsform hier quadratisch ist) führen wir hier der Anschaulichkeit wegen ebenfalls an unserem Kristallmodell durch (vgl. Fig. 3). Wir lösen zunächst die ersten $n_2 - 1$ Bausteine ab ($n_2 = a_2/r_0$), wobei wir die Gesamtarbeit $(n_2-1)\cdot 3\varphi$ leisten müssen. Dann lösen wir auch den letzten Baustein der Reihe ab, was die Arbeit 2φ erfordert. Die gesuchte mittlere Abtrennungsarbeit ergibt sich somit zu

$$\overline{\varphi}_{a_2} = \frac{(n_2-1)\cdot 3\varphi + 2\varphi}{n_2} = 3\varphi - \frac{\varphi}{n_2} = \varphi_{1/2} - \frac{\varphi r_0}{a_2}.$$

Durch Gleichsetzung von $\overline{\varphi}_{a_2}$ und $\overline{\varphi}_{a_3}$ erhält man, daß $a_3 = 2a_2$ ist. Da nun im Gleichgewicht die Kristallumgebung gegenüber den Randreihen einer jeden quadratischen Würfelnetzebene mit größerer Ausdehnung als der des zweidimensionalen Keims übersättigt ist (da nun die mittlere Abtrennungsarbeit für den längeren Rand auch größer ausfällt), so folgt unmittelbar, daß die

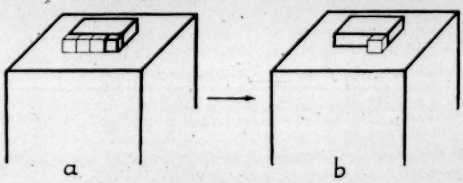

Fig. 3.

Gleichgewichtsumgebung auch gegenüber den Kantenreihen des dreidimensionalen Keims selbst, die ganz allgemein stets größer (in

1) W. Kossel, Leipziger Vorträge, S. 17, 1928.

unserem Fall zweimal größer) als die Randlängen des zweidimensionalen Keims herauskommen müssen, übersättigt ist.

Diese Schlußfolgerung ist von größter Bedeutung für die folgenden Überlegungen. So folgt daraus direkt, daß auch zur Bildung eines zweidimensionalen Keims durch Anlösung der äußersten Netzebene des dreidimensionalen

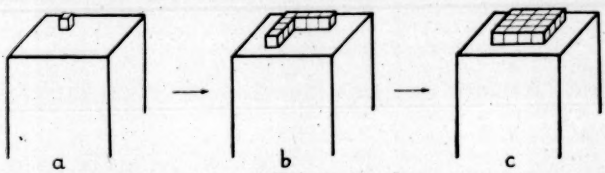

Fig. 4.

Keims eine Anlösungsarbeit existieren muß. Diese Anlösungsarbeit ergibt sich auch genau gleich der Bildungsarbeit desselben zweidimensionalen Keims durch Kondensation aus der Dampfphase. Beide Arbeiten lassen sich aber mit Hilfe der einzelnen Abtrennungsarbeiten errechnen, denn die notwendige Schwankung der freien Energie zur Bildung eines zweidimensionalen Keims, ganz unabhängig davon, ob diese durch Kondensation oder Anlösung erfolgt, ist durch den Ausdruck $\pm \Sigma (\varphi_i - \overline{\varphi}_{a_2})$ gegeben, wo φ_i die Abtrennungsarbeit des i-ten Bausteins und $\overline{\varphi}_{a_2}$ eben die das Gleichgewicht bestimmende Größe bedeutet. Die Summation ist dabei über alle Bausteine zu erstrecken, welche entfernt bzw. angelagert werden müssen, um zum zweidimensionalen Keim zu gelangen. Für den Kondensationsvorgang ist das negative, für den Anlösungsvorgang das positive Vorzeichen zu nehmen. Man überzeugt sich von der Richtigkeit dieses Vorgehens durch folgende einfache Überlegung. Nehmen wir an, es ist uns gelungen, eine Lage zu konstruieren, an welcher sich ein Kristallbaustein mit der Abgabe der Energie $\overline{\varphi}_{a_2}$ anlagert. Diese Lage wird dann eine „Gleichgewichtslage" sein, denn sie wird im Mittel genau so oft besetzt, wie unbesetzt sein[1]). (Am endlichen Kristall gibt es überhaupt keine solche Lage, während am unendlich großen Kristall es die Lage am halben Kristall ist!) Um nun eine Kristalloberflächennetzebene anzulösen, verfahren wir folgendermaßen. Wir bringen die Bausteine von der Kristalloberfläche zunächst in die „Gleichgewichtslage", wofür wir die Arbeit $\varphi_i - \overline{\varphi}_{a_2}$ leisten müssen, und erst von dort in die Dampfphase, was aber mit keiner weiteren Schwankung der freien Energie verbunden ist. Genau so, nur in entgegengesetzter Richtung, verfahren wir beim Anbau einer neuen Netzebene am Kristall durch Kondensation aus der Dampfphase.

Die Ausführung dieser Rechnung möge ebenfalls hier wiedergegeben werden. Als erste berechnen wir die Bildungsarbeit des zweidimensionalen Keims durch Kondensation, indem wir den ganzen Vorgang in drei Schritte zerlegen, wie es in Fig. 4 dargestellt ist. Zunächst lagern wir einen einzelnen Baustein an. Die Anlagerungsenergie ist φ, also die notwendige Schwankung der freien Energie

$$\overline{\varphi}_{a_2} - \varphi = 3\varphi - \frac{\varphi}{n_2} - \varphi = 2\varphi - \frac{\varphi}{n_2}.$$

Dann lagern wir noch so viel Bausteine $[2(n_2-1)]$ an, daß zwei der Randreihen entstehen. Die Anlagerungsenergie pro Baustein ist hierbei 2φ und die Schwankung der freien Energie pro Baustein $\overline{\varphi}_{a_2} - 2\varphi = \varphi - \frac{\varphi}{n_2}$, so daß die Gesamtschwankung für diesen Schritt gleich $2(n_2-1)\left(\varphi - \frac{\varphi}{n_2}\right)$ herauskommt. Schließlich lagern wir noch alle übrigen Bausteine $[(n_2-1)^2]$ an, um den vollständigen zweidimensionalen Keim zu erhalten. Die Anlagerungsenergie pro Baustein ist 3φ, die Schwankung der freien Energie pro Baustein $\overline{\varphi}_{a_2} - 3\varphi = -\frac{\varphi}{n_2}$ und die Gesamtschwankung bei diesem Schritt $-(n_2-1)^2 \cdot \frac{\varphi}{n_2}$. Die insgesamt notwendige Schwankung der freien Energie liefert die Bildungsarbeit des zweidimensionalen Keims durch Kondensation und ist somit gleich

$$W_2 = 2\varphi - \frac{\varphi}{n_2} + 2(n_2-1)\left(\varphi - \frac{\varphi}{n_2}\right) - (n_2-1)^2 \frac{\varphi}{n_2} = n_2\varphi = \frac{a_2}{r_0}\varphi.$$

Berücksichtigt man noch, daß $\varphi/2\,r_0 = x$ die spezifische Randenergie des zweidimensionalen Keims ist, so ergibt sich $W_2 = 2\,a_2 x$, d. h. gleich der halben Randenergie des Keims, wie es auch thermodynamisch gefordert wird[1]).

In ähnlicher Weise berechnen wir auch die Bildungsarbeit des zweidimensionalen Keims durch Anlösung einer obersten Netzebene des dreidimensionalen Keims. Im ersten Schritt

1) Vgl. insbesondere I. N. Stranski, Zeitschr. f. phys. Chem. **136**, 273, 1928.

1) Vgl. H. Brandes, Zeitschr. f. phys. Chem. **126**, 201, 1927.

(vgl. Fig. 5) lösen wir alle Bausteine ab, deren Abtrennungsarbeit 3φ beträgt und deren Zahl $n_3^2 - n_2^2 - 2(n_3 - n_2) = 3n_2^2 - 2n_2$ ist. Die notwendige Schwankung der freien Energie pro Baustein ist $3\varphi - \overline{\varphi}_{a_2}$ und die Gesamtschwankung bei diesem Schritt beträgt somit $(3n_2^2 - 2n_2)\dfrac{\varphi}{n_2}$. Dann lösen wir beim zweiten Schritt die noch zu entfernenden Bausteine, um zum zweidimensionalen Keim zu gelangen. Die Anzahl dieser Bausteine ist $2(n_3 - n_2) = 2n_2$, und da für jeden dieser Bausteine die Abtrennungsarbeit 2φ und die Schwankung $2\varphi - \overline{\varphi}_{a_2} = \dfrac{\varphi}{n_2} - \varphi$ beträgt, so ergibt sich die Gesamtschwankung der freien Energie bei diesem Schritt zu $2n_2\left(\dfrac{\varphi}{n_2} - \varphi\right)$. Die Verschiebung des resultierenden zweidimensionalen Keims auf eine andere Stelle der Oberfläche des dreidimensionalen Keims erfordert schließlich keine Arbeit. Die insgesamt notwendige Schwankung der freien Energie, welche die Bildungsarbeit des zweidimensionalen Keims durch Anlösung einer

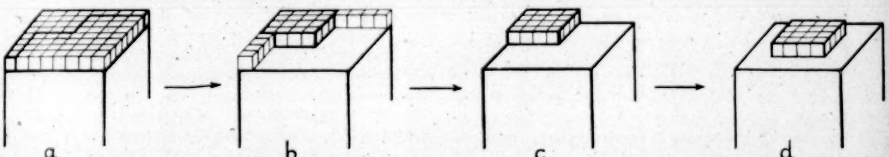

Fig. 5.

obersten Netzebene des dreidimensionalen Keims liefert, ist demnach

$$W_2^* = (3n_2^2 - 2n_2)\frac{\varphi}{n_2} + 2n_2\left(\frac{\varphi}{n_2} - \varphi\right) = n_2\varphi = \frac{a_2}{r_0}\varphi = 2a_2 x \text{ [1]}).$$

Da wir angenommen hatten, daß der Wachstumsvorgang durch Bildung eines zweidimensionalen Keims durch Kondensation und der Auflösungsvorgang durch Bildung eines solchen Keims durch Anlösung einer obersten Kristallnetzebene eingeleitet wird, so ist es zur Definierung des Gleichgewichts des dreidimensionalen Keims mit seiner Umgebung unumgänglich zu fordern, daß die Wahrscheinlichkeiten beider Vorgänge im Gleichgewicht gleich sind. Die Volmerschen Ausdrücke für beide Wahrscheinlichkeiten müssen somit gleichgroß ausfallen:

$$A \cdot e^{-W_2/kT} = A^* \cdot e^{-W_2^*/kT}.$$

Da, wie wir gesehen haben, $W_2 = W_2^*$ ist, so müssen auch die Größen A und A^* gleich sein. Berücksichtigen wir, daß diese Größen den Möglichkeiten zur Anlagerung des Flächenkeims über die als Unterlage dienende Fläche proportional sein müssen, so ist diese Forderung evident; wir kommen auf beiden Wegen stets zum gleichen Flächenkeim, dessen Unterlage auch dieselbe bleibt.

Es möge kurz auch das Gleichgewicht des zweidimensionalen Keims besprochen werden. Nur die Anlagerung des ersten Bausteins (dessen Abtrennungsarbeit 2φ kleiner als die mittlere $\overline{\varphi}_{a_2}$ ist) erfordert eine Schwankung der freien Energie. Gegenüber allen folgenden Bausteinen der Reihe ist die Gleichgewichtsumgebung übersättigt, denn deren Abtrennungsarbeit, die ungeändert bleibt ($3\varphi = \varphi_{1/1}$), ist größer als $\overline{\varphi}_{a_2}$. Im Gleichgewicht muß die notwendige Schwankung der freien Energie zur Anlagerung des ersten Bausteins ($W_1 = \overline{\varphi}_{a_2} - 2\varphi$) gleich sein derjenigen zur Entfernung aller Bausteine der Reihe bis auf einen letzten ($W_1^* = (n_2 - 1)(3\varphi - \overline{\varphi}_{a_2}) = \overline{\varphi}_{a_2} - 2\varphi$), was auch mit der Definition von $\overline{\varphi}_{a_2}$ zusammenfällt. Praktisch kommt dies darauf hinaus, daß entweder die ganze Reihe vorhanden ist, oder aber daß sie ganz fehlt. In den Ausdrücken für die Wahrscheinlichkeiten werden die Größen vor den e-Potenzen aus ähnlichen Gründen, wie beim dreidimensionalen Keim, gleich sein müssen.

Die Labilität des Gleichgewichts der Keime kommt folgendermaßen zustande. Durch Bildung einer neuen Netzebene an einer Würfelfläche des dreidimensionalen Keims bleiben die Wahrscheinlichkeiten zur Entstehung neuer zweidimensionaler Keime (durch Kondensation oder durch Anlösung) für diese Fläche selbst zunächst ungeändert. Wohl wird dabei aber das Wachstum der an diese grenzenden Flächen, welche nun an Inhalt zugenommen haben, begünstigt: Die Wahrscheinlichkeit für die Ent-

1) Zu allen diesen Ergebnissen gelangt man auch auf thermodynamischem Wege, indem man die spezifischen Oberflächen- und Randenergien benutzt. Vgl. I. N. Stranski, u. R. Kaischew, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **26**, 100, 1934. Für die Bildungsarbeit eines aus n Atomschichten bestehenden zweidimensionalen Keims erhält man den Ausdruck $W_{2,n} = nW_{2,1}$, woraus man ersieht, daß die einschichtigen zweidimensionalen Keime als die wahrscheinlichsten allein in Betracht kommen.

stehung zweidimensionaler Keime durch Kondensation hat zugenommen (wegen Größerwerden von A), wogegen die Wahrscheinlichkeit für die Entstehung solcher Keime durch Anlösung kleiner geworden ist (wegen Größerwerden von W_2^*). Erst durch eine zustande gekommene Anlagerung neuer Netzebenen an diesen Nachbarflächen wird wiederum das Wachstum der ersten Fläche begünstigt. Ganz Ähnliches gilt auch für den zweidimensionalen Keim. Durch Anlagerung einer neuen Reihe an einer der Seiten des quadratischen Keims ändern sich die Wahrscheinlichkeiten für Anlagerung oder Ablösung von Reihen für diese Seite nicht, wohl aber die Wahrscheinlichkeiten für die benachbarten Seiten. Die Wahrscheinlichkeit für Anlagerung von Reihen an den benachbarten Seiten ist größer geworden und diejenige für Ablösung kleiner. Erst durch eine zustande gekommene Anlagerung von Reihen an den benachbarten Seiten vergrößert sich auch die Wahrscheinlichkeit für das Weiterwachsen der anfangs betrachteten Seite[1]).

4. Hier ist der Ort, auf die Frage der Gleichgewichtsform eines Kristalls einzugehen. Die Gleichgewichtsform eines hinreichend großen Kristalls läßt sich, wenigstens was die Anzahl der auftretenden Flächenarten betrifft, auf Grund der Bedingung angeben, daß alle Oberflächenbausteine mindestens so fest wie am halben Kristall gebunden sein müssen[2]). Die auf Grund dieser Bedingung von uns angegebenen Gleichgewichtsformen für einige einfache einatomige Gittertypen (hierbei wurde die Reichweite der Molekularkräfte im Gitter ganz schematisch durch die Anzahl der berücksichtigten Nachbaratome festgelegt) wurden auch durch die neueren experimentellen Befunde weitgehend bestätigt[3]).

Die von uns oben gegebene statistische Behandlung des Gleichgewichts kleiner Kriställchen ermöglicht es nun, die Gleichgewichtsform eines endlichen Kristalls in einer anschaulichen Weise herzuleiten und zu deuten. Die Bedingung, welche die Anzahl der auftretenden Flächenarten bestimmt, muß im Fall eines endlichen Kristalls folgendermaßen lauten: Alle Oberflächenbausteine am Kristall müssen mindestens so fest gebunden sein, wie es der durch die Konzentration in der Umgebung bestimmten mittleren Abtrennungsarbeit entspricht. Die relativen Flächeninhalte der verschiedenen Flächenarten ergeben sich dann aus der Bedingung, daß die mittlere Abtrennungsarbeit pro Baustein für eine ganze Flächennetzebene an allen Flächen der Gleichgewichtsform gleichgroß sein muß.

Bekanntlich wird die Gleichgewichtsform auf Grund der Gibbsschen Bedingung: $\Sigma F_i \sigma_i =$ min. bei konstantem Volumen nach Gibbs und Wulff folgendermaßen abgeleitet. Man konstruiert von einem Punkt im Kristallinnern die Normalen auf allen möglichen Kristallflächen und trägt von diesem Punkt aus Strecken ab, die den zugehörigen σ-Werten proportional sind. Bringt man in den Endpunkten dieser Strecken die Normalebenen an, so stellt die so erhaltene Form die gesuchte Gleichgewichtsform dar.

Ganz Analoges gilt auch für zweidimensionale Kristalle. Hier heißt dann die Bedingung $\Sigma L_i x_i =$ min. bei konstantem Flächeninhalt, und man erhält die Gleichgewichtsform durch Abmessung von Strecken, die den zugehörigen x-Werten proportional sind.

Daß unsere Herleitung der Gleichgewichtsform identisch mit der Gibbsschen ist[1]), läßt sich sehr einfach an Hand unseres Modells zeigen. Einfachheitshalber betrachten wir nur den zweidimensionalen Fall. Wir betrachten nämlich ein zweidimensionales Gebilde, bestehend aus einer einatomigen Schicht über der Würfelfläche des dreidimensionalen Kristalls. Berücksichtigen wir auch die Kräfte, die zwischen zweitnächsten Nachbarn im Gitter wirken, so erscheinen an einem hinreichend groß genommenen zweidimensionalen Kristall zwei Arten von Rändern, nämlich solche mit Indizes 10 und 11. Daß die Quadratecke durch einen Rand mit den Indizes 11 abgeschnitten werden muß, ersieht man daraus, daß die Abtrennungsarbeit des Eckenatoms kleiner als die vom halben Kristall herauskommt. Bezeichnen wir nämlich mit φ_1 die Abtrennungsarbeit zweier nächster Bausteine (im Abstande r_0) voneinander und mit φ_2 die

1) Der hier an Hand des einfachen kubischen Gitters (als Beispiel eines homöopolaren Kristalls) entworfene Mechanismus des Gleichgewichts und überhaupt der Wachstums- und Auflösungsvorgänge eines Kristalls läßt sich im großen und ganzen auf jeden anderen Kristall übertragen. Das $NaCl$-Gitter (als Beispiel eines heteropolaren Kristalls) ist von uns ebenfalls ausführlich behandelt worden. Vgl. I. N. Stranski u. R. Kaischew, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **26**, 108, 1934.

2) I. N. Stranski, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **11**, 342, 1931; I. N. Stranski u. R. Kaischew, Zeitschr. f. Krist. **78**, 373, 1931; I. N. Stranski u. L. Krastanow, Zeitschr. f. Krist. **83**, 155, 1932; I. N. Stranski, R. Kaischew, u. L. Krastanow, Zeitschr. f. Krist. **88**, 325, 1934.

3) M. Straumanis, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **13**, 317, 1931; (B) **19**, 64, 1932; (B) **26**, 246, 1934; Zeitschr. f. Krist. **89**, 487, 1934; T. Erdey-Gruz, Naturwiss. **21**, 799, 1933. Vgl. auch I. N. Stranski u. R. Kaischew, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **26**, 312, 1934.

1) Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Gibbssche Bedingung für die Gleichgewichtsform unter Benutzung der Größe $\overline{\varphi}$ folgendermaßen auszudrücken ist: $\Sigma \overline{\varphi}_i / \Sigma i =$ max. bei konstantem Volumen, wobei $\overline{\varphi}_i$ die mittlere Abtrennungsarbeit für die i-te Fläche und Σi die Anzahl der Flächen der Kristallform bedeutet.

zweier zweitnächster Gitterbausteine (im Abstande $r_0\sqrt{2}$), so ist $\varphi_{1/2} = 3\varphi_1 + 6\varphi_2$, wogegen die Abtrennungsarbeit des Bausteins der Quadratecke $3\varphi_1 + 5\varphi_2$ beträgt. Die in Betracht kommenden spezifischen Randenergien sind $x_{10} = \frac{\varphi_1 + 2\varphi_2}{2r_0}$ und $x_{11} = \frac{2\varphi_1 + 2\varphi_2}{2\sqrt{2}r_0}$. Bezeichnen wir noch mit a_{10} und a_{11} die Randlängen und mit d_{10} und d_{11} die Zentraldistanzen zu den Rändern, so erhält man nach Gibbs-Wulff für die Gleichgewichtsform die Beziehung

$$\frac{d_{10}}{d_{11}} = \frac{a_{10} + a_{11}\sqrt{2}}{a_{10}\sqrt{2} + a_{11}} = \frac{x_{10}}{x_{11}} = \frac{\varphi_1 + 2\varphi_2}{\sqrt{2}\varphi_1 + \sqrt{2}\varphi_2}$$

und daraus

$$\frac{a_{10}}{a_{11}} = \frac{\varphi_1}{\sqrt{2}\varphi_2}.$$

Zum gleichen Ergebnis gelangen wir aber auch auf Grund unserer Bedingung, daß bei der Gleichgewichtsform $\overline{\varphi}_{a_{10}} = \overline{\varphi}_{a_{11}}$ sein muß. Da nämlich

$$\overline{\varphi}_{a_{10}} = \left[\left(\frac{a_{10}}{r_0} - 1\right)(3\varphi_1 + 6\varphi_2) + 2\varphi_1 + 6\varphi_2\right]\frac{r_0}{a_{10}}$$

$$= 3\varphi_1 + 6\varphi_2 - \frac{r_0}{a_{10}}\varphi_1$$

und

$$\overline{\varphi}_{a_{11}} = \left[\left(\frac{a_{11}}{r_0\sqrt{2}} - 1\right)(3\varphi_1 + 6\varphi_2) + 3\varphi_1 + 5\varphi_2\right]\frac{r_0\sqrt{2}}{a_{11}}$$

$$= 3\varphi_1 + 6\varphi_2 - \frac{r_0\sqrt{2}}{a_{11}}\varphi_2$$

ist, so folgt ebenfalls $\frac{a_{10}}{a_{11}} = \frac{\varphi_1}{\sqrt{2}\varphi_2}$.

Die hier gegebene Behandlung der Frage der Gleichgewichtsform erlaubt uns einige weitere Konsequenzen zu ziehen. Es folgt z. B., daß die Gleichgewichtsform vom Übersättigungsgrad abhängt, indem sie sich mit zunehmender Übersättigung vereinfacht. Das kann man schon aus dem oben behandelten zweidimensionalen Fall ersehen. Wenn nämlich die Übersättigung so groß wird, daß die durch die Umgebungskonzentration bestimmte mittlere Abtrennungsarbeit $\overline{\varphi}$ kleiner als die Abtrennungsarbeit des Bausteins an der Quadratecke wird, so können Ränder mit Indizes 11 nicht mehr auftreten. Die Bedingung für das Verschwinden der Ränder 11 ist nach obigem $a_{11} = a_{10}\varphi_2\sqrt{2}/\varphi_1 < r_0\sqrt{2}$.

Zu dieser Konsequenz hätte eigentlich schon Gibbs auf Grund der Konstruktion der Gleichgewichtsform kommen können. Da das Verhältnis der Zentraldistanzen der Kristallflächen nach Gibbs ein bestimmtes ist, so verschwinden mit abnehmender Kristallgröße der Reihe nach alle Kristallflächen, deren Flächeninhalte auf untermolekulares Ausmaß zusammenschrumpfen.

Aus unserer Betrachtungsweise ergibt sich aber noch eine weitere Konsequenz, welche sich jedoch nicht auf eine Gleichgewichtsform, sondern auf die Form eines bei einer bestimmten Übersättigung wachsenden Kristalls bezieht. An einem solchen Kristall werden nämlich nur solche Flächen auftreten, welche auch am Keim (d. h. am Kristall, der gerade im Gleichgewicht mit dem übersättigten Dampf steht) vorhanden sind. Sollten nämlich noch andere Flächen irgendwie am Kristall angebracht sein, so werden sie bei der vorhandenen Übersättigung entweder ohne Überwindung irgendeiner Energieschwelle wachsen, oder aber es treten beim Wachstum nur noch die mit dem Beginn neuer Reihen verbundenen Energieschwellen auf, die aber von viel geringerer Größenordnung sind als die zweidimensionalen Keimbildungsarbeiten. Alle diese Flächen werden viel schneller wachsen, als die Flächen des dem Übersättigungsdruck entsprechenden Keims, deren Wachstum mit einer Bildung zweidimensionaler Keime verbunden ist[1]). Wir kommen somit zum Ergebnis, daß auch die Wachstumsform eines Kristalls sich mit zunehmender Übersättigung vereinfachen muß.

5. Wir können nun zum Problem der Kristallkeimbildung übergehen[2]). Dazu ist es zunächst erforderlich, den oben dargelegten Mechanismus der Wachstums- und Auflösungsvorgänge an Kristallen auch auf die Vorgänge bei Kriställchen von Unterkeimgröße zu erweitern. Dabei ergibt es sich als zweckmäßig, diese Kriställchen in zwei Klassen einzuteilen: erstens in Kriställchen, die zwar von Unterkeimgröße sind, deren Flächenausdehnung aber größer als diejenige des zweidimensionalen Keims mit Randlänge a_2

1) Die Existenz einer Energieschwelle bei der Entstehung neuer Kristallnetzebenen ist durch M. Volmer u. W. Schultze (Zeitschr. f. phys. Chem. [A] **156**, 1, 1931) am Jod experimentell nachgewiesen. Auch die lehrreichen Wachstumsversuche von K. Spangenberg (Neues Jahrb. f. Min., Mügge-Festband [A] **57**, 1197, 1928) und A. Neuhaus (Zeitschr. f. Krist. **68**, 15, 1928) mit kugelförmig geschliffenen *NaCl*-Kristallen, nach denen die Würfelfläche bei kleinen Übersättigungen (insbesondere in Gegenwart anderer, nicht zur Gleichgewichtsform gehörender Flächen) überhaupt nicht wächst, sind dahin zu deuten. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Wachstumsverhältnisse bei den übrigen, nicht zur Gleichgewichtsform gehörenden Flächen des *NaCl*-Kristalls nur durch das Vorhandensein von Energieschwellen bei der Entstehung einzelner Ionenreihen zu verstehen sind. Vgl. hierüber insbesondere I. N. Stranski, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **17**, 127, 1932.

2) Es sei hier auch auf die von uns gegebene Ableitung der Bildungsgeschwindigkeit von Flüssigkeitskeimen aus einer übersättigten Dampfphase und von Dampfkeimen aus einer überhitzten Flüssigkeit hingewiesen; vgl. R. Kaischew u. I. N. Stranski, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **26**, 317, 1934.

ist, und zweitens in Kriställchen, deren Flächenausdehnung auch kleiner ist als diejenige des zweidimensionalen Keims. Die mittlere Abtrennungsarbeit für eine Würfelkantenreihe bei den ersteren ist größer als $\overline{\varphi}_{a_2} = \overline{\varphi}_{a_2}$. Das Wachstum eines solchen Kriställchens ist zwar viel unwahrscheinlicher als ein Wiederauflösen, die Dampfphase ist aber gegenüber den Würfelkantenreihen übersättigt, und es besteht daher eine Energieschwelle für die Bildung eines zweidimensionalen Keims durch Anlösung. Bei den Kriställchen der zweiten Klasse fällt eine solche Energieschwelle ganz weg.

Wenn wir die notwendige Gesamtschwankung der freien Energie für die Bildung einer neuen Netzebene als Funktion der Kantenlänge a des Kristallwürfels berechnen (wir wollen sie mit W_a bezeichnen), so gelangen wir zum Ergebnis, daß dieselbe mit zunehmender Kantenlänge zunimmt, bis die Kantenlänge des Kriställchens gleich der Randlänge a_2 des zweidimensionalen Keims geworden ist. Von da ab bleibt sie konstant und ist gleich der Bildungsarbeit des zweidimensonalen Keims selbst. Für $a \gtrless a_2$ gilt

$$W_a = \frac{(a-r_0)^2}{r_0^2}\left(3\varphi - \frac{r_0}{a_2}\varphi - 3\varphi\right) + 2\,\frac{a-r_0}{r_0}\left(3\varphi - \frac{r_0}{a_2}\varphi - 2\varphi\right) + 3\varphi - \frac{r_0}{a_2}\varphi - \varphi = \frac{a}{r_0}\varphi\left(2 - \frac{a}{a_2}\right).$$

Bei $a = a_2$ wird $W_{a_2} = W_2 = a_2\varphi/r_0 = 2a_2\chi$, d. h. gleich der Bildungsarbeit des zweidimensionalen Keims.

Berechnen wir hingegen die notwendige Gesamtschwankung der freien Energie für die Ablösung einer äußersten Netzebene des Kristallwürfels in Abhängigkeit von dessen Kantenlänge a (wir bezeichnen sie mit W_a^*), so ist diese für alle Kriställchen mit einer kleineren Kantenlänge als a_2 gleich Null, um von da aufwärts mit wachsender Kantenlänge zuzunehmen. Wie wir schon gezeigt hatten, ist die Anlösungsarbeit beim dreidimensionalen Keim $W_{a_3}^* = W_2^*$ (d. i. die Bildungsarbeit eines zweidimensionalen Keims durch Anlösung einer äußersten Netzebene des dreidimensionalen Keims) genau gleich der Bildungsarbeit W_2 des zweidimensionalen Keims durch Kondensation aus der Dampfphase. Oberhalb a_2 gilt

$$W_a^* = \left(\frac{a^2 - a_2^2}{r_0^2} - 2\,\frac{a-a_2}{r_0}\right)\left(3\varphi - 3\varphi + \frac{r_0}{a_2}\varphi\right) + 2\,\frac{a-a_2}{r_0}\left(2\varphi - 3\varphi + \frac{r_0}{a_2}\varphi\right) = \frac{a^2}{r_0 a_2}\varphi - \frac{2a}{r_0}\varphi + \frac{a_2}{r_0}\varphi.$$

Da unterhalb a_2 $W_a^* = 0$ und oberhalb a_2 $W_a = W_2 = a_2\varphi/r_0$ ist, so gilt bei unserem Kristallmodell ganz allgemein

$$W_a^* - W_a = \frac{a}{r_0}\varphi\left(\frac{a}{a_2} - 2\right). \qquad (1)$$

Wir rechnen mit einer stationären Strömung, indem die Übersättigung konstant gehalten wird, und betrachten drei benachbarte vollständig ausgebildete Kristallwürfel mit Kantenlängen $a - r_0$, a und $a + r_0$. Wir nehmen an, daß ein Kristallwürfel mit Kantenlänge a nur so gebildet werden kann, daß entweder ein Würfel mit Kantenlänge $a + r_0$ an drei benachbarten Flächen je eine Netzebene verliert, oder daß ein Würfel mit Kantenlänge $a - r_0$ an drei benachbarten Flächen je eine neue Netzebene anlagert, d. h. es soll das Schema

$$a - r_0 \underset{v_{a\to a-r_0}}{\overset{v_{a-r_0\to a}}{\rightleftarrows}} a \underset{v_{a+r_0\to a}}{\overset{v_{a\to a+r_0}}{\rightleftarrows}} a + r_0$$

gelten. $v_{a\to a+r_0}$ ist die Geschwindigkeit der Entstehung von Kriställchen mit Kantenlänge $a + r_0$ aus solchen mit Kantenlänge a usw.

Im stationären Gleichgewicht muß die Anzahl der Kriställchen von jeder beliebigen Kantenlänge zeitlich ungeändert bleiben, und daher überall die Gleichung

$$v_{a-r_0\to a} + v_{a+r_0\to a} = v_{a\to a-r_0} + v_{a\to a+r_0}$$

bzw.

$$J = v_{a-r_0\to a} - v_{a\to a-r_0} = v_{a\to a+r_0} - v_{a+r_0\to a}$$

gelten, wobei J die Keimzahl darstellt.

Wir bezeichnen mit Z_a die Zahl der Kriställchen mit Kantenlänge a und mit $P_{a\to a+r_0}$ die Übergangswahrscheinlichkeit für ein Kriställchen mit Kantenlänge a in ein solches mit Kantenlänge $a + r_0$ usw. Es gilt dann die Gleichung

$$Z_{a-r_0}P_{a-r_0\to a} + Z_{a+r_0}P_{a+r_0\to a} = Z_a P_{a\to a+r_0} + Z_a P_{a\to a-r_0}.$$

Wir machen nun folgende Annäherung

$$P_{a-r_0\to a} = P_{a\to a+r_0}$$

und

$$P_{a+r_0\to a} = P_{a\to a-r_0},$$

wodurch obige Gleichung in

$$\frac{Z_{a+r_0} - Z_a}{Z_a - Z_{a-r_0}} = \frac{P_{a\to a+r_0}}{P_{a\to a-r_0}}$$

übergeht.

Bei genügend großem a ist

$$Z_{a+r_0} - Z_a = r_0(dZ_a/da)_{a+r_0}$$

und

$$\ln(dZ_a/da)_{a+r_0} - \ln(dZ_a/da)_a = r_0\, d(\ln dZ_a/da)/da,$$

woraus

$$r_0 d(\ln dZ_a/da)/da = \ln(P_{a\to a+r_0}/P_{a\to a-r_0}) \quad (2)$$

folgt.

Für das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten, daß ein Kriställchen mit Kantenlänge a in ein solches mit Kantenlänge $a + r_0$ bzw. in ein solches mit Kantenlänge $a - r_0$ übergeht, erhalten wir nach obigem

$$P_{a\to a+r_0}/P_{a\to a-r_0} = (e^{-W_a/kT})^3/(e^{-W_a^*/kT})^3.$$

Die dritte Potenz kommt daher, daß ein gleichzeitiges Anlagern bzw. Anlösen an drei Würfelflächen stattfinden muß.

Die Integration von Gleichung (2), unter Berücksichtigung von Gleichung (1) und Ersetzung von a_2 durch $a_3/2$, ergibt

$$dZ_a/da = C \cdot e^{\frac{\varphi}{2r_0^2}(4a^3/a_3 - 6a^2)/kT} \quad (3)$$

Die Funktion dZ_a/da stellt die Neigung der Verteilungskurve Z_a dar. Da sich C im Folgenden als eine negative Größe ergibt, so ist auch die Funktion dZ_a/da stets negativ und besitzt, wie leicht einzusehen ist, ein Maximum bei $a = a_3$. Über den Verlauf von Z_a können wir jedenfalls sagen, daß mit zunehmendem a Z_a monoton abnimmt und für $a = a_3$ einen Wendepunkt besitzt. In Fig. 6 sind die Kurven dZ_a/da und Z_a im Gebiet um a_3 (in welchem sie sicher gelten) schematisch dargestellt.

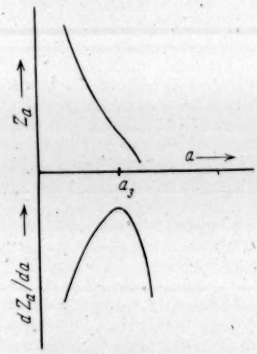

Fig. 6.

Für $a = a_3$, da $\varphi/2r_0^2 = \sigma$ ist, folgt aus Gleichung (3)

$$(dZ_a/da)_{a=a_3} = C \cdot e^{-F\sigma/3kT},$$

wo $F\sigma/3 = 2a_3^2\sigma$ die Bildungsarbeit des dreidimensionalen Keims ist.

Die Zahl J der Keime, welche sekundlich pro Volumeneinheit entstehen, erhalten wir aus der Gleichung

$$J = v_{a\to a+r_0} - v_{a+r_0\to a} = Z_a P_{a\to a+r_0} - Z_{a+r_0} P_{a+r_0\to a}$$

oder, indem wir nochmals die oben gemachte Annäherung anwenden und zu der rechten Seite $Z_a P_{a\to a-r_0}$ addieren und subtrahieren,

$$J = Z_a(P_{a\to a+r_0} - P_{a\to a-r_0}) - P_{a\to a-r_0}(Z_{a+r_0} - Z_a).$$

Bei $a = a_3$, d. h. beim dreidimensionalen Keim, wird die Wahrscheinlichkeit eines Auflösungsvorganges gleich der Wahrscheinlichkeit eines Wachstumsvorganges, und daher

$$J = -(P_{a\to a-r_0})_{a=a_3} \cdot (dZ_a/da)_{a=a_3} \cdot r_0.$$

Da J positiv sein muß, so ergibt sich die Integrationskonstante C in Gleichung (3) als eine negative Größe. Wenn wir in die obige Gleichung die Werte für

$$(P_{a\to a-r_0})_{a=a_3} = (\text{const} \cdot a_3^2 e^{-W_a/kT})^3 \text{ [1]}$$

und

$$(dZ_a/da)_{a=a_3}$$

einsetzen, so bekommen wir für J schließlich den Ausdruck

$$J = C' \cdot r_0 (a_3^2 \cdot e^{-W_a/kT})^3 \cdot e^{-F\sigma/3kT} = C' \cdot r_0 (a_3^2 \cdot e^{-L\varkappa/2kT})^3 \cdot e^{-F\sigma/3kT}.$$

Im Exponent der ersten e-Potenz steckt die Bildungsarbeit des zweidimensionalen Keims, während die zweite e-Potenz mit dieser im Volmerschen Ausdruck identisch ist und die Bildungsarbeit des dreidimensionalen Keims enthält. Die ursprüngliche Volmersche Gleichung lieferte die Erklärung für die Ostwaldsche Stufenregel[2]), was obige Gleichung noch besser tut, denn die hinzugekommene e-Potenz wirkt im gleichen Sinn wie der Faktor $e^{-F\sigma/3kT}$.

6. Wir können nun in ähnlicher Weise auch die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit (KG.) behandeln.

Volmer und Marder[3]) haben die KG. in Zusammenhang mit der zweidimensionalen

1) Wegen dem Erscheinen des Faktors a_3^2 sei bemerkt, daß die Anlegungsmöglichkeiten des zweidimensionalen Keims über eine Fläche des dreidimensionalen Keims proportional dem Flächeninhalt der betreffenden Fläche sein müssen. Vgl. auch das auf S. 397 Gesagte.

2) I. N. Stranski u. D. Totomanow, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **163**, 399, 1933.

3) M. Volmer u. M. Marder, Zeitschr. f. phys. Chem. (A) **154**, 97, 1931.

Keimbildung gebracht. Für den Fall, daß die Auskristallisierung aus der Schmelze erfolgt, geben sie für die K.-G. (v) den Ausdruck an

$$v = K \cdot e^{-Q/kT} \cdot e^{-W_2/kT},$$

wo der Faktor $e^{-Q/kT}$ den aktiven Flüssigkeitsmolekeln Rechnung tragen soll. Die Einführung dieses Faktors geschieht jedoch ohne nähere Begründung, sondern mehr in Analogie zur Umwandlung fester Modifikationen ineinander.

Für den Fall des Auskristallisierens aus einer Schmelze ist die zweidimensionale Keimbildungsarbeit $W_2 = Lx/2 = \text{const.} \cdot \Delta T$ (ΔT ist die Unterkühlung), so daß obige Gleichung auch in der Form

$$v = K_1 \cdot e^{-K_2/T} \cdot e^{-K_3/T\Delta T}$$

geschrieben werden kann. An Hand dieser Gleichung versuchen Volmer und Marder, die von ihnen ausgeführten Messungen der K.-G. an unterkühltem Glyzerin zu deuten, und die von ihnen auf diese Weise berechneten Kurven zeigen eine größere Ähnlichkeit mit der experimentellen Kurve, als es mit Hilfe älterer Ansätze möglich war.

Indem wir mit einer stationären Verteilung der quadratischen zweidimensionalen Kriställchen rechnen, kommen wir an Hand unseres Kristallmodells in ähnlicher Weise wie beim dreidimensionalen Fall zu der Gleichung

$$r_0 d(\ln dZ_a/da)/da = \ln(e^{-W_a/kT}/e^{-W_a^*/kT})^2.$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt, indem man berücksichtigt, daß im zweidimensionalen Fall

$$W_a^\circ - W_a = q(a/a_2 - 1)$$

ist,

$$dZ_a/da = C \cdot e^{\frac{q}{2r_0}(2a^2/a_2 - 4a)/kT}$$

und für $a = a_2$, da $q/2r_0 = x$ ist,

$$(dZ_a/da)_{a=a_2} = C \cdot e^{-Lx/2kT}.$$

In Analogie zum dreidimensionalen Fall erhalten wir schließlich für J und damit auch für die mit J proportionale lineare Kristallisationsgeschwindigkeit v den Ausdruck

$$v = C' r_0 (a_2 \cdot e^{-W_{a_2}^*/kT})^2 \cdot e^{-Lx/2kT}.$$

Für den Fall, daß das Auskristallisieren aus der Schmelze erfolgt, sind a_2 und $Lx/2 = W_2$ umgekehrt proportional der Unterkühlung ΔT, womit obiger Ausdruck in

$$v = K_1/\Delta T^2 \cdot e^{-K_2/T} \cdot e^{-K_3/T\Delta T}$$

übergeht.

Aus der hier gegebenen Ableitung ersieht man, daß der Faktor $e^{-K_2/T}$ ganz unabhängig von der Existenz einer Aktivierungsenergie der Flüssigkeitsmolekeln erscheinen muß, und zwar als Folge des Bestehens einer Energieschwelle beim Entstehen und Anlösen einer jeden Reihe längs eines zweidimensionalen Kriställchens[1]). Der obige Ausdruck unterscheidet sich von dem Volmer-Marderschen noch um den Faktor ΔT^{-2}. Bei geeigneter Wahl der Konstanten gibt dieser Ausdruck ziemlich gut den experimentell gefundenen Verlauf der K.-G. am Glyzerin wieder. In Fig. 7 ist die ausgezogene Kurve mit $K_1 = 10^{15,041}$, $K_2 = 69930$ und $K_3 = 27940$ nach unserer Gleichung gezeichnet und mit den von Volmer und Marder am Glyzerin erhaltenen Ergebnisse (gestrichelte Kurve) verglichen.

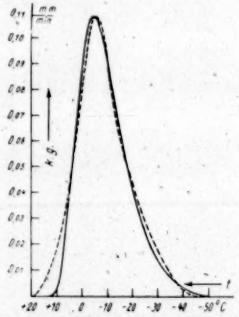

Fig. 7.

7. Das Problem des Kristallwachstums und der Kristallkeimbildung ist durch die Theorie, welche wir im obigen an Hand eines möglichst vereinfachten Kristallmodells entwickelt haben, als weitgehend geklärt zu betrachten. Diese Theorie läßt sich ohne weiteres auch auf jeden anderen Kristall übertragen, soweit man die einzelnen Abtrennungsarbeiten der Kristalloberflächenbausteine errechnen kann.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß die Geschwindigkeit der Verschiebung der Grenzfläche zweier polymorpher Modifikationen in ähnlicher Weise wie bei der Umwandlung einer flüssigen in eine feste Phase zu behandeln wäre. Hier kann sicherlich angenommen werden, daß der Materietransport von der einen festen Phase zur anderen nicht direkt, sondern über eine Gasphase (es genügt auch eine zweidimensionale Gasphase) stattfindet.

1) Damit soll nicht gesagt sein, daß eine Aktivierungsenergie der Flüssigkeitsmolekeln im Sinne von Volmer nicht bestehen kann. Sollte eine solche Aktivierungsenergie vorhanden sein, so würde sie zu einer Vergrößerung von K_2 führen.

Es liegt nahe, die hier entwickelten Methoden auch auf die Vorgänge der Rekristallisation anzuwenden, denn, soweit man jetzt schon schließen kann, besteht zwischen diesen Vorgängen und den Vorgängen bei der Umwandlung fester Modifikationen ineinander eine weitgehende Ähnlichkeit.

Anmerkung bei der Korrektur: Kürzlich ist in den Ann. d. Phys. **21**, 475, 1934 eine Arbeit von W. Kossel unter dem Titel „Zur Energetik von Oberflächenvorgängen" erschienen, welche uns veranlaßt, dem Obigen einige Erläuterungen hinzuzufügen, insbesondere hinsichtlich der Rolle, welche die Thomson-Gibbssche Gleichung bei unseren Überlegungen spielt. Ursprünglich sind wir tatsächlich von dieser Gleichung ausgegangen [Zeitschr. f. phys. Chem. (B) **26**, 100, 1934]. Nachdem wir aber die Bedeutung der Größe $\overline{\varphi}$ für die statistische Behandlung des ganzen Problems schon in der ersten Arbeit erkannt hatten, führten wir die Betrachtung unabhängig von der Thomson-Gibbsschen Gleichung durch und konnten auch diese Gleichung selbst auf Grund der Größe $\overline{\varphi}$ ableiten (ebenda S. 114; vgl. auch die obige Darstellung). Uns scheint es, daß diese Ableitung der von Kossel am Schluß seiner Abhandlung geforderten strengen Diskussion der Möglichkeit eines Gleichgewichts an Kristallen entspricht.

Wir sind der Meinung, daß die Kosselschen Einwände gegen die thermodynamische Ableitung der Thomson-Gibbsschen Gleichung zu weit gehen, denn man darf nicht die Masse dm bei der Durchführung der Berechnung beliebig klein (z. B. gleich der Masse eines einzelnen Atoms), sondern passend wählen, wodurch eben eine Mittelung über die Einzelschritte resultiert.

In seinen grundlegenden Arbeiten über Keimbildung und Kristallwachstum bezog sich Volmer tatsächlich ausschließlich auf die Thomson-Gibbsschen Gleichungen (was auch nach Obigem als einwandfrei erscheint), und seine Schlußfolgerungen sind nunmehr durch unsere letzten Arbeiten, welche auf die Einzelschritte fußen, vollkommen bestätigt und vertieft worden.

Sofia, Chemisches Institut (phys.-chemische Abteilung) der Universität.

(Eingegangen 4. Januar 1935.)

Über die Intensitätsverteilung und die Halbwertbreite der Neonlinien.

Teil I.

Von W. Schütz.

1. Vor einiger Zeit wurde über eine Untersuchung der Breite der gelbroten Emissionslinien des Neon berichtet[1]). Sie führte zu dem Ergebnis, daß innerhalb einer von einem p-Term ausgehenden Liniengruppe die nach dem instabilen s_2-Term führenden Linien $\lambda_{(p_k - s_2)}$ breiter sind als die nach den metastabilen s_3- und s_5-Termen und dem s_4-Term führenden Linien; im folgenden sagen wir kurz s_2-, s_3-, s_4-, s_5-Linien. Es wurde festgestellt, daß die verschiedene Breite der Linien im Zusammenhang steht mit einer systematischen Abweichung der auf unendlich dünne Schicht reduzierten Intensitätsverteilung von der Dopplerverteilung, die besonders deutlich am Fuß der Linien in Erscheinung tritt. Die Größe der Abweichung hängt mit von äußeren Einflüssen ab. Schaltet man diese systematisch aus, wozu mühsame und langwierige Vorversuche notwendig waren, so bleibt ein konstanter Rest, der für die s_2-Linien wesentlich größer ist als für die übrigen Linien. Ob die Intensitätsverteilung der übrigen Linien sich von der Dopplerverteilung unterscheidet, ließ sich nicht mit Sicherheit erkennen. Von der durch Ausschaltung äußerer Einflüsse nicht weiter zu vermindernden Abweichung gegenüber der Dopplerverteilung nehmen wir an, daß sie durch die natürlichen Absorptions- und Emissionsvorgänge im freien Atom bedingt ist. Die durch diese Vorgänge allein bedingte Breite der Spektrallinien bezeichnet man sinngemäß als natürliche Breite oder auch als natürliche Dispersionsbreite wegen der Beziehung zur Intensitätsverteilung der Spektrallinien nach der Dispersionstheorie ungestörter Atome. Theoretische Vorstellungen legen es nahe, die größere Breite der s_2-Linien auf die mit der Instabilität im Zusammenhang stehende Unschärfe des s_2-Terms zurückzuführen.

Im Anschluß an meine erste Veröffentlichung, die das Problem aufzeigte und über den experimentellen Nachweis einer verschiedenen natürlichen Breite der Neonlinien berichtete, sind von Lau und Mitarbeitern dieselben Linien in zwei Arbeiten untersucht worden[2]). Wir halten uns an die unter übersichtlicheren Versuchsbedingungen ausgeführte zweite Arbeit.

1) W. Schütz, Naturw. **20**, 64, 1932, Ann. d. Phys. **18**, 705, 1933, Physik. Zeitschr. **34**, 831, 1933; H. Schillbach, Ann. d. Phys. **18**, 721, 1933.

2) E. Lau, O. Reichenheim u. J. Johannesson, Ann. d. Phys. **18**, 97, 1933; E. Lau u. J. Johannesson, Physik. Zeitschr. **35**, 457, 1934.

Gegenüber unserer Versuchsmethode besteht folgender Unterschied: Wir zogen die Intensitätsverteilung insbesondere den Fuß der Emissionslinien des Neon, die aus einer 60 cm langen positiven Säule in Richtung der Achse des Entladungsrohres ausgesandt werden, in Betracht, während Lau und Johannesson die Halbwertbreite der aus einer 1 mm weiten Kapillaren senkrecht zur Achse emittierten Linien zu ihren Schlüssen verwerteten. Die Verfasser kommen dabei zu einer Deutung der beobachteten Halbwertbreiten, die mit unsern Ergebnissen unvereinbar ist[1]). Die Widersprüche sind in Wirklichkeit noch wesentlich größer als die Verfasser annehmen. Erstens bezeichnet unsere Dispersionsbreite ω' die ganze Frequenzdifferenz zwischen den Ordinaten 0,5 I_0 der Dispersionsverteilung nach der Formel

$$I = I_0 \frac{1}{1 + \left(\frac{2\mu}{\omega'}\right)^2} \qquad (1)$$

I_0 = Intensität in der Linienmitte.
I = Intensität im Abstand μ von der Linienmitte.
μ = Abstand der Meßfrequenz ω von der Linienmitte ω_0.
ω' = Halbwertbreite der Intensitätsverteilung (1); Dispersionsbreite.

Das vergrößert die Diskrepanz um den Faktor 2. Zweitens überlagert sich die Breite der Dispersionsverteilung nicht additiv der Dopplerbreite. Das vergrößert die Diskrepanz noch einmal um den Faktor 1,6. Da die Verhältnisse bei der Überlagerung von Dopplerverteilung und Dispersionsverteilung nicht allgemein bekannt sind, entwickeln wir im nächsten Abschnitt die Methoden, die zu einer Auswertung der beobachteten Intensitätsverteilung selbstabsorptionsfreier Spektrallinien geeignet sind.

Um den Sachverhalt aufzuklären, haben wir unter ähnlichen Bedingungen wie Lau und Johannesson neue Versuche ausgeführt und wenigstens in bescheidenen Grenzen die Versuchsbedingungen systematisch variiert. Dabei ist zu beachten, daß unsere früheren Versuche mit einer Stromdichte in dem 14 mm weiten Entladungsrohr von höchstens 1,6 mA/mm² durchgeführt wurden, während Lau und Johannesson mit 6,4 mA/mm² in der 1 mm breiten Kapillaren arbeiteten. Es würde unseren Ergebnissen also nicht entgegen sein, wenn bei höheren Stromdichten und engen Kapillaren eine zusätzliche Verbreiterung der Linien auftritt. Die von uns seinerzeit bei mindestens 8 mm weiten Rohren und größeren Stromdichten festgestellten Verbreiterungen hielten sich in wesentlich engeren Grenzen und bestimmten damals die Wahl unserer endgültigen Versuchsbedingungen.

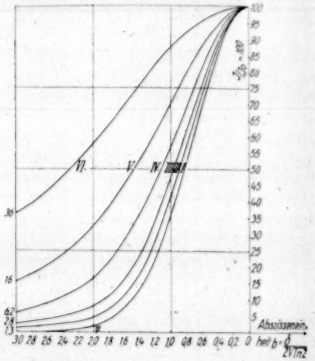

Fig. 1. Intensitätsverteilung von Spektrallinien. Berechnet für den Grenzfall kleiner Werte des Produktes: Schichtdicke × Zentrenzahl unter der Annahme verschiedener Werte der Verhältnisse von Dispersionsbreite zu Dopplerbreite.

	I	II	III	IV	V	VI
ω'/b	0	0,2	0,4	1,0	2,0	4,0
ω'/δ	0	0,12	0,24	0,60	1,20	2,40

2. In Fig. 1 ist die Intensitätsverteilung von Spektrallinien ohne Selbstabsorption (Grenzfall kleiner Werte des Produktes: Schichtlänge × Zentrenzahl) unter der Annahme verschiedener Werte des Verhältnisses $\overline{\omega'} = \frac{\omega'}{b}$ dargestellt. Die Berechnung stützt sich auf die bekannten Formeln für die Überlagerung von Dispersionsverteilung und Dopplerverteilung. Die Verteilungen sind z. T. neu berechnet, z. T. dienten sie schon als Grundlage für die früher veröffentlichten graphischen Darstellungen der Gesamtabsorption[1]) und Linienabsorption[2]) in Abhängigkeit von Schichtlänge × Zentrenzahl und dem Parameter $\overline{\omega'}$. Die Höchstwerte der Intensitäten sind gemeinsam gleich 100 gesetzt. Diese Darstellung entspricht den praktischen Bedürfnissen am besten, weil man die Intensitätsverteilungen immer nur relativ zur Intensität der Linienmitte

1) Sie ist außerdem unverträglich mit den Beobachtungen von Ladenburg und Levy (Zeitschr. f. Phys. **65**, 189, 1930) über die Intensitätsverteilung der Neonlinien, die zwar keinen Beitrag zu der von uns aufgeworfenen Frage liefern, aber mit unseren eigenen Beobachtungen verträglich sind.

1) W. Schütz, Zeitschr. f. Phys. **64**, 682, 1930; Zeitschr. f. Astrophys. **1**, 300, 1930.
2) W. Schütz, Zeitschr. f. Phys. **71**, 301, 1931.

bestimmt. Abszisseneinheit ist das Intervall b, in dem die Intensität der Dopplerverteilung:

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{b}\right)^2} \qquad (2)$$

auf den e-Teil des Höchstwertes absinkt. Die Doppler-Halbwertbreite δ, die den ganzen Abstand zwischen den Ordinaten $0{,}5\, I_0$ angibt, steht mit dem Intervall b in der Beziehung

$$\delta = 2\sqrt{\ln 2} \cdot b = 1{,}66_5 \cdot b. \qquad (3)$$

Aus der Kurvenschar der Fig. 1 ergibt sich die wichtige Fig. 2, die das Verhältnis der durch Überlagerung beider Effekte entstandenen gesamten Halbwertbreite β zur reinen Dopplerbreite δ in Abhängigkeit vom Verhältnis der Dispersionsbreite ω' zur reinen Dopplerbreite δ darstellt. Beobachtet man z. B. an Stelle einer erwarteten Dopplerbreite δ eine um 65 Proz. größere Breite β, so ist nach Fig. 2 die Dispersionsbreite ω' nicht $0{,}65 \times \delta$, sondern $1{,}02 \times \delta$ und entsprechend für $\beta = 1{,}27\,\delta$ ist ω' nicht $0{,}27\,\delta$, sondern $0{,}46\,\delta$.

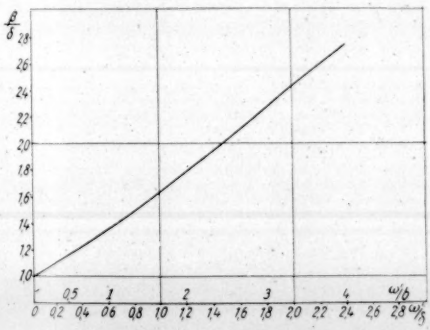

Fig. 2. Zusammenhang zwischen Gesamtbreite β, Dispersionsbreite ω' und Dopplerbreite δ bzw. b.

Die Sicherheit einer absoluten Bestimmung der Dispersionsbreite aus Messungen der Linienbreite an den Orten halber Höchstintensität darf nicht überschätzt werden, zumal, wenn es sich um eine natürliche Dispersionsbreite handelt, die im Falle der Neonlinien $(p_k - s_2)$ nach unseren Messungen $0{,}12\,\delta$ beträgt und die Linien nur um 5 Proz. über die Dopplerbreite hinaus verbreitert. Durch Kühlung des Entladungsrohres mit flüssigen Gasen lassen sich die Versuchsbedingungen günstiger gestalten. Die quantitative Auswertung behält aber ihre Schwierigkeit, weil die Unsicherheit in der Größe der reinen Dopplerbreite, für die man bei der Emission aus Entladungsröhren auf Schätzungen angewiesen ist, in vollem Umfang in das Ergebnis eingeht. Nur Differenzmessungen der Breite verschiedener Linien des gleichen Gases bleiben von dieser Schwierigkeit unberührt. Man muß allerdings sicher sein, daß die verglichenen Linien einfach und nicht selbstabsorbiert sind.

Aus der in Fig. 1 dargestellten Kurvenschar läßt sich noch ein weiteres, praktisch brauchbares Maß für das Verhältnis von Dispersionsbreite zu Dopplerbreite ableiten. Trägt man die relative Linienintensität im Abstand β von der Linienmitte in Abhängigkeit von $\frac{\omega'}{\delta}$ oder $\frac{\omega'}{b}$ auf, so erhält man die in Fig. 3 dargestellte Kurve. β bezeichnet wie oben die gesamte Halbwertbreite und entspricht der vom Apparateinfluß befreiten beobachteten Halbwertbreite. Die Grenzwerte für reine Dopplerverteilung und reine Dispersionsverteilung sind $\left(\frac{I_\beta}{I_0}\right)_{\text{Doppler}}$ $= 6{,}3$ Proz. und $\left(\frac{I_\beta}{I_0}\right)_{\text{Dispersion}} = 20$ Proz. Beobachtet man in einem bestimmten Fall im Abstand β die relative Intensität 10 Proz., so ist nach Fig. 3 zu schließen auf $\frac{\omega'}{\delta} = 0{,}27$. Diese

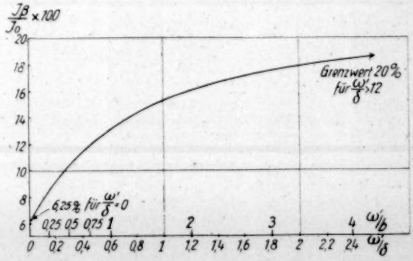

Fig. 3. Abhängigkeit der relativen Intensität im Abstand β von der Linienmitte von dem Verhältnis Dispersionsbreite ω' zu Dopplerbreite δ bzw. b.

Methode zur Feststellung des Verhältnisses $\frac{\omega'}{\delta}$ hat insofern einen gewissen Vorteil vor der ersten Methode, als man unabhängig von einem vorher geschätzten Wert für die Dopplerbreite Aufschluß bekommt, ob eine Dispersionsverteilung überlagert ist oder nicht. Die zu erwartende Genauigkeit der Ergebnisse ist durch die photographisch-photometrischen Schwierigkeiten bei der Feststellung der Intensitätsverteilung am Fuß der Linie beschränkt. Das Ergebnis über die Dispersionsbreite hängt aber wiederum in vollem Maß von der Unsicherheit ab, die der Kenntnis der Dopplerbreite anhaftet. Außerdem ist zu beachten, daß die starke Krümmung der

Intensitätsverteilungskurve zusammen mit dem begrenzten Auflösungsvermögen die Intensität an der Stelle β zu groß erscheinen läßt. Die aus der scheinbaren Intensität ermittelten Dispersionsbreiten werden daher eine obere Grenze darstellen.

3. Lau und Johannesson werteten ihre Beobachtungen aus unter der Annahme, daß sich die beobachtete Halbwertbreite β additiv aus Dopplerbreite δ und Dispersionsbreite ω' zusammensetzt. Die Mittelwerte der Ergebnisse dieser Auswertung sind gesondert für die drei roten s_2-Linien und die s_3-, s_4- und s_5-Linien in der vierten Spalte der Tabelle I angegeben; ebenso in Spalte 2 die Mittelwerte der beobachteten und um die Apparatbreite korrigierten Halbwertbreiten β [$= 2 \times$ Halbweite][1]) und in Spalte 3 die Mittelwerte der Doppler-Halbwertbreiten für die geschätzte Temperatur von 420° K im Entladungsrohr. Die Benutzung der oben abgeleiteten und in Fig. 2 dargestellten gesetzmäßigen Beziehung zwischen $\frac{\beta}{\delta}$ und $\frac{\omega'}{\delta}$ führt von den gleichen Beobachtungen β und Größen δ zu den in der 5. Spalte angegebenen Werten[2]).

Tabelle I.

Halbwertbreiten der Neonlinien. Einheit 10^{-3} cm^{-1}.

	β_{beob} (Lau und Johannesson)	δ $T = 420°$ R	ω'_{ber} ($\beta = \delta + \omega'$)	ω'_{ber} nach Fig. 2	ω'_{beob} (Schütz und Schillbach)
s_2-Linien	81	49	32	50	6,1
s_3-, s_4-, s_5-Linien . . .	68	53,6	14,4	24,6	$\approx 1{,}8$
Differenz	13	4,6	17,6	25,4	$4{,}3 \pm 2{,}1$

Die richtige Auswertung der Beobachtungen von Lau und Johannesson (Spalte 5) vergrößert die Abweichung von unsern früheren Beobachtungen, die zum Vergleich in der 6. Spalte aufgeschrieben sind. Nehmen wir das Ergebnis der im nächsten Abschnitt mitgeteilten neuen Versuche vorweg, die ich zunächst in Gemeinschaft mit Herrn Schillbach und später mit Herrn Krämer durchgeführt habe, so ist festzustellen, daß sie den früheren Ergebnissen von Schütz und Schillbach in keiner Weise widersprechen. Andererseits erscheint es danach durchaus möglich, daß die von Lau und Johannesson beobachteten größeren Linienbreiten den zufällig gewählten Versuchsbedingungen entsprechen. Doch haben diese Breiten nichts mit der natürlichen Dispersionsbreite zu tun, um deren Bestimmung wir uns bemüht haben.

Teil II.

Von W. Schütz, H. Schillbach u. K. Krämer.

1. Die neuen Messungen betreffen vornehmlich die Linien $\lambda_{(p_1-s_2)} = 5852$ Å, $\lambda_{(p_4-s_5)} = 5945$ Å und $\lambda_{(p_4-s_4)} = 6096$ Å, die reines Neon in einem Entladungsrohr mit 1,5 und 3 mm weiten Kapillaren senkrecht zur Achse bei verschiedenen Stromstärken aussendet. Um jede Spur von Verunreinigung durch Wasserstoff zu vermeiden, zirkulierte das Neon über glühendem Kupferoxyd und gekühlter Aktivkohle. Die Kapillaren befanden sich frei im Luftstrom eines Ventilators. Die Intensitätsverteilung der Linien wurde mit Hilfe eines 30,3-mm-Etalons spektral aufgelöst und unter Berücksichtigung der Schwärzungskurve photometrisch bestimmt. Dabei hat uns unser Photometer[3]) wieder wertvolle Dienste geleistet. Die spektrale Vorzerlegung besorgte ein Gradsichtspektrograph, zu dessen Spalt die Kapillaren parallel standen. Bei einer Reihe von Aufnahmen wurden die Kapillaren auf die Kollimatorlinse abgebildet. Das Etalon stand im „parallelen" Strahlengang vor den zwei Gradsichtprismen des Spektrographen. Die Ausdehnung des Spektrums am Ort der Platte zwischen $\lambda = 5852$ Å und $\lambda = 6402$ Å betrug 34 mm. Photographisches Material: Agfa-Superpan-Platte, Metol-Hydrochinon-Entwickler.

Bei einer bestimmten Justierung der Platten des Etalons waren die (ganzen) Halbwertbreiten der Linien auf 1 mÅ reproduzierbar (1 mÅ $= 10^{-3}$ Å). Gröbere Abweichungen deuteten auf eine Störung der Justierung durch unbeabsichtigt heftige Erschütterungen beim Transport des Etalons hin und waren durch Neueinjustieren zu beseitigen. Die mit einem 1,1-mm-Etalon bestimmte (ganze) Apparat-Halbwertbreite betrug 0,065 des Dispersionsgebietes; siehe Fig. 4. Dieser Größe entspricht eine Apparatbreite des 30,3-mm-Etalons bei dem damaligen Zustand der versilberten Platten von 3,9 mÅ für eine mittlere Wellenlänge $\lambda = 6000$ Å. In die gemessene

1) Siehe Anm. 1 auf S. 407 dieser Arbeit.

2) Es sei bemerkt, daß nach dieser Auswertung die von Lau und Mitarbeitern betonte Übereinstimmung der in ihren beiden Arbeiten erzielten Ergebnisse aufgehört hat zu bestehen.

3) W. Schütz, Physik. Zeitschr. **34**, 566, 1933.

scheinbare Breite geht die Apparatbreite jedoch nicht in vollem Betrage ein. Außerdem wirkt verbreiternd das begrenzte Auflösungsvermögen der photographischen Platte und des Photometers. Wir veranschlagen die Gesamtverbreiterung auf 3 mÅ und bringen diesen Betrag von den gemessenen Halbwertbreiten in Abzug. Die mit einem 14,2-mm-Etalon und den gleichen Platten gemessenen Halbwertbreiten waren nur unwesentlich größer als die mit den 30,3 mm-Etalon bestimmten Breiten.

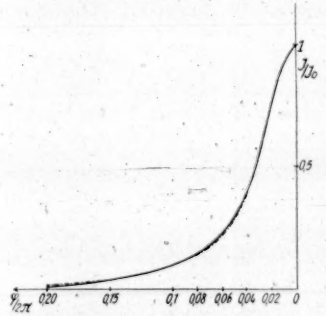

Fig. 4. Apparat-Verteilung der Intensität. Aufnahme mit 1,1 mm Etalon und Linie $\lambda = 6096$ Å. Abszisseneinheit ist das Dispersionsgebiet $\varphi = 2\pi$ Apparat-Halbwertbreite = 0,065 des Dispersionsgebietes.
——— Beobachtete Intensitätsverteilung.
- - - - Berechnete Intensitätsverteilung nach der Formel

$$\frac{I}{I_0} = \frac{(1-r^2)^2}{1+r^4-2r^2\cos\varphi} \quad \text{mit } r^2 = 0{,}82.$$

2. Die in den folgenden Tabellen mitgeteilten Halbwertbreiten sind um die Apparatverbreiterung korrigierte Mittelwerte der Auswertungsergebnisse mehrerer unabhängiger Aufnahmen, deren Anzahl in Klammern beigefügt ist. Wir halten die Zahlwerte auf $\pm$ 1 mÅ sicher.

Tabelle II.

Beobachtete Halbwertbreite der Neonlinien.
Einheit: mÅ; Korrektur: -3 mÅ.

$\lambda_{(p_1-s_2)}$ 5852 Å	$\lambda_{(p_4-s_2)}$ 5945 Å	$\lambda_{(p_4-s_4)}$ 6096 Å	Stromstärke mA	Kapillardurchmesser mm	Stromdichte mA/mm²
19,2 (8)	19,9 (5)	23,2 (5)	17	3,0	2,4
21,3 (8)	20,2 (5)	23,7 (5)	17	1,5	9,6
28,4	24,0	25,2	5	1	6,4

Die letzte Zeile der Tabelle enthält zum Vergleich die Meßresultate von Lau und Johannesson (Spalte 3 der Tabelle auf S. 485), umgerechnet auf mÅ-Einheiten und korrigiert wegen der Apparatverbreiterung um $-2{,}8$ mÅ[1]).

Aus der Tabelle geht hervor, daß die von uns gemessenen Halbwertbreiten nicht unwesentlich kleiner als die von Lau und Johannesson gemessenen sind. Das trifft insbesondere für die s_2-Linie zu und hat zur Folge, daß bei den Beobachtungen mit der 3-mm-Kapillaren, wo auch die Stromdichte klein ist, diese Linie sogar schmäler als die s_4- und s_5-Linien ist; siehe auch Tabelle III. Der von uns früher gesuchte und nachgewiesene Einfluß des s_2-Terms auf die Linienbreite tritt also unter diesen Versuchsbedingungen in dem Abstand der Stellen halber Höchstintensität sicher nicht in Erscheinung. Es ist aber im Hinblick auf die Ergebnisse von Lau und Johannesson interessant festzustellen, daß die von der 1,5-mm-Kapillaren ausgesandte s_2-Linie bereits breiter als die s_5-Linie ist, daß sich also hier schon die Reihenfolge der Linienbreiten dieser Autoren anbahnt.

Die in der Tabelle III zusammengestellten Meßergebnisse zeigen, wie bei festgehaltenem Durchmesser der Kapillaren die Stromstärke auf die Linienbreite einwirkt.

Tabelle III.

Beobachtete Halbwertbreite der Neonlinien.
Einheit: mÅ; Korrektur: -3 mÅ.

$\lambda_{(p_1-s_2)}$ 5852 Å	$\lambda_{(p_4-s_5)}$ 5945 Å	$\lambda_{(p_4-s_4)}$ 6096 Å	Stromstärke mA	Kapillardurchmesser mm	Stromdichte mA/mm²
18,1 (3)	19,5 (1)	22 (1)	10	3	1,4
19,2 (8)	19,9 (5)	23,2 (5)	17	3	2,4
19,8 (4)	21,0 (2)	24,1 (2)	45	3	6,4

Die Daten der Tabelle lassen keinen Zweifel darüber, daß die Linienbreite erkennbar mit der Stromstärke zunimmt, ebenso wie die Tabelle II die Zunahme der Linienbreite mit der Stromdichte ausweist. Es ist naheliegend, die Temperaturerhöhung des Gases in der Entladungsbahn dafür verantwortlich zu machen. Außerdem aber übt zweifellos die Selbstabsorption mit zunehmender Dichte der angeregten Neonzustände einen Einfluß auf die Linienbreite aus[2]). Im übrigen sind wir nicht der Meinung, daß die für die Linienbreite maßgebenden Verhältnisse im Entladungsrohr durch

1) Da die Autoren offenbar unter Halbweite die halbe Halbwertbreite verstehen, wurden ihre Angaben mit 2 multipliziert, um mit den unsrigen vergleichbar zu sein.

2) Daß die Selbstabsorption auch bei einer 1,5 mm weiten Kapillaren nicht vernachlässigt werden darf, geht u. a. auch daraus hervor, daß die Resonanzlinie des angeregten Neon $\lambda = 6402$ Å sogar deutlich selbstumgekehrt ist.

die Stromdichte allein ohne Rücksicht auf den Kapillardurchmesser insbesondere bei engen Kapillaren eindeutig bestimmt werden.

3. Wir haben weiterhin die Intensitätsverteilung der Linien gemessen, um festzustellen, ob diese in erkennbarer Weise von der Dopplerverteilung abweicht. Die Ergebnisse sind in den ausgezogenen Kurven der Fig. 5, 6 und 7 dargestellt. Die punktierten Kurven sind nach der Dopplerformel berechnet unter der Annahme der angegebenen Halbwertbreiten. Bei der Berechnung ist der Ne_{22}-Trabant berücksichtigt mit der aus dem Atomgewicht des Gemisches 20,2 folgenden Intensität $\frac{I_{22}}{I_{20}} = 0{,}11$ und dem Abstand, der der Differenz der s-Terme entspricht[1]). Der Trabant hat zur Folge, daß die s_5-Linie und die s_4-Linie unsymmetrisch und um 5—7 Proz. verbreitert sind. Wendet man die im ersten Teil entwickelten Kriterien für das Verhältnis von Dispersionsbreite und Dopplerbreite auf die beobachtete Intensitätsverteilung an, so ist eine die Fehlergrenze übersteigende Dispersionsbreite nicht zu erkennen. Anders steht es mit der s_2-Linie. Der Trabant ist so weit von der Linienmitte entfernt, daß er fast genau in die Mitte zwischen zwei Ordnungen des 30,3 mm-Etalons fällt und dort eine deutlich erkennbare Aufhellung zur Folge hat. Die Störung der Symmetrie der Linie durch den Trabanten ist unwesentlich. Die beobachtete Intensität am Fuß der Linie ist jedoch merklich größer als die berechnete und weist im Sinn unserer früheren Ergebnisse auf eine erkennbare Dispersionsbreite der mit dem instabilen s_2-Term kombinierenden Linie hin. Mit der Annahme eines Verhältnisses von Dispersionsbreite und Dopplerbreite $\frac{\omega'}{b} = 0{,}20$ ist die Übereinstimmung zwischen beobachteter und berechneter Intensitätsverteilung auch für die s_2-Linie hergestellt. Die von Lau und Johannesson beobachtete Halbwertbreite der $(p_1 - s_2)$-Linie ist um 33 Proz. größer als unser Wert und hat nach Tabelle I zur Folge, daß $\frac{\omega'}{\delta} = 1{,}0$ bzw. $\frac{\omega'}{b} = 1{,}66$ sein müßte. Mit diesen Voraussetzungen käme man zu einer vollständig unübersichtlichen Überlagerung der Interferenzordnungen unseres 30,3-mm-Etalons, die mit unseren Beobachtungen unverträglich ist.

4. Nachdem die Frage der Intensitätsverteilung geklärt ist, bleibt noch zu erörtern, ob die beobachteten Halbwertbreiten der Dopplerverteilung eine vernünftige Größe haben. In der Tabelle IV sind die nach der Formel:

$$\delta = 7{,}16 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \sqrt{\frac{T}{m}}$$

berechneten Halbwertbreiten zusammengestellt.

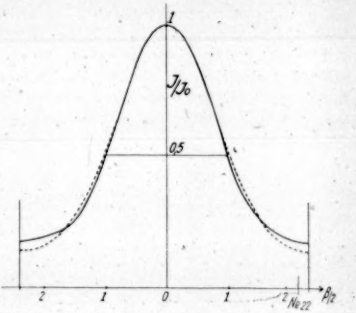

Fig. 5. Intensitätsverteilung der Neonlinie $\lambda(p_1 - s_2) = 5852$ Å. Aufgenommen mit 30,3 mm Etalon.
—— Beobachtet mit Halbwertbreite $\beta = 23{,}6$ mÅ.
---- Berechnet mit Dopplerbreite $\delta = 23{,}6$ mÅ.

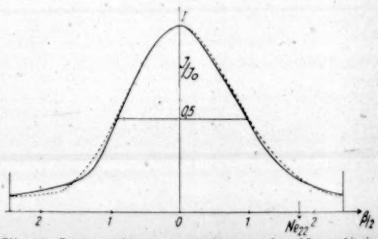

Fig. 6. Intensitätsverteilung der Neonlinie $\lambda(p_4 - s_5) = 5945$ Å. Aufgenommen mit 30,3 mm Etalon.
—— Beobachtet mit Halbwertbreite $\beta' = 22{,}5$ mÅ.
---- Berechnet mit Dopplerbreite $\delta = 21$ mÅ.

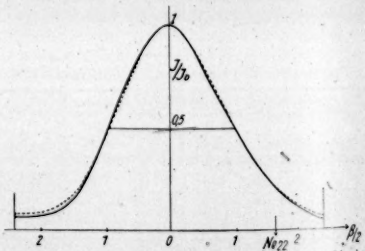

Fig. 7. Intensitätsverteilung der Neonlinie $\lambda(p_4 - s_4) = 6096$ Å. Aufgenommen mit 30,3 mm Etalon.
—— Beobachtet mit Halbwertbreite $\beta' = 25$ mÅ.
---- Berechnet mit Dopplerbreite $\delta = 23$ mÅ.

1) G. Hansen, Naturw. **15**, 163, 1927; E. Thomas u. E. J. Evans, Phil. Mag. **10**, 128, 1930.

Tabelle IV.
Berechnete Doppler-Halbwertbreiten der Neonlinien.
Einheit: mÅ; Temperatur: $T = 400°$ K.

$\lambda_{(p_1-s_2)}$ 5852 Å	$\lambda_{(p_4-s_2)}$ 5945 Å	$\lambda_{(p_4-s_4)}$ 6096 Å
18,8	19,1	19,5

Innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Ergebnisse stimmen die berechneten Breiten mit den bei kleinen Stromdichten beobachteten überein; siehe Tabelle III. Der stärkere Gang, den die beobachteten Breiten mit der Wellenlänge zeigen, hängt mit dem Einfluß der Trabanten zusammen, der die Linien 5945 Å und 6096 Å um 5 bzw. 7 Proz. zu breit erscheinen läßt. Im gleichen Sinne wirkt die Selbstabsorption, die die Linie 6096 Å stärker betrifft als die Linie 5945 Å. Die Annahme einer Temperatur des Neon in der Entladungsbahn von + 100° über Zimmertemperatur dürfte berechtigt sein.

Für die Dispersionsbreite der s_2-Linie hatten wir oben gefunden $\omega' = 0{,}20 \cdot b$. Rechnen wir die Dopplerbreite $\delta = 1{,}66 \cdot b = 18{,}8$ mÅ in Frequenzmaß um $\left(\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}\right)$ so ergibt sich

$$\omega'_{p_1-s_2} = 1{,}3 \cdot 10^9 \,\mathrm{sec}^{-1}.$$

Da alle Fehlerquellen dazu beigetragen haben, die Intensität am Rand der Linie zu groß erscheinen zu lassen, so sind wir berechtigt, in diesem Wert eine obere Grenze für die natürliche Dispersionsbreite der mit den instabilen s_2-Term kombinierenden Linien zu sehen. Unsere früheren Ergebnisse an den anderen s_2-Linien: $\lambda_{(p_3-s_2)}$, $\lambda_{(p_4-s_2)}$ und $\lambda_{(p_2-s_2)}$ waren im Mittel $1{,}1 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$ bzw. $0{,}8 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$ für die Differenz der Dispersionsbreiten dieser Linien und den mit metastabilen Zuständen kombinierenden Linien. In Anbetracht der Unsicherheiten der schwierigen Messungen ist die Übereinstimmung der früheren Ergebnisse, die wir für die zuverlässigeren halten, mit den neuen erstaunlich gut. Die Beobachtungen von Lau und Johannesson ergeben mit den umgerechneten Werten der Tabelle I $\omega' = 18 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$ bzw. $9 \cdot 10^9\,\mathrm{sec}^{-1}$ für die Differenz und sind mit unseren Ergebnissen nicht in Einklang zu bringen.

5. Eine letzte, aber vorläufig nur als orientierend zu wertende Versuchsreihe befaßt sich mit dem Einfluß der Kühlung der Kapillaren in flüssiger Luft auf die Linienbreite. Die Abnahme der Breite der s_2-Linien ist deutlich geringer als die der übrigen Linien und hat zur Folge, daß die s_2-Linien nun tatsächlich breiter sind. Man darf diesen Unterschied jedoch nicht im vollen Ausmaß auf die von der Temperatur unabhängige Dispersionsbreite der s_2-Linien zurückführen, weil der Einfluß des Trabanten auf die Breite des s_3-, s_4- und s_5-Linien mit zunehmender Linienschärfe wegfällt und dadurch eine Verminderung der Breite um 5–7 Proz. eintritt; außerdem bedarf die Veränderung des Einflusses der Selbstabsorption auf die Linienbreite einer kritischen Prüfung. Es steht aber zu hoffen, daß man durch Kühlung des Entladungsrohres auch bei dünnen Schichten zu einer einigermaßen zuverlässigen Bestimmung des Verhältnisses von Dispersionsbreite zu Dopplerbreite der Neonlinien gelangen wird. Wir werden die Versuche auch in dieser Richtung fortsetzen.

Zusammenfassung.

1. Das Ergebnis einer Berechnung der Intensitätsverteilung von Spektrallinien mit verschiedenen Werten des Verhältnisses: Dispersionsbreite zu Dopplerbreite wird in einer graphischen Darstellung mitgeteilt. Daraus ergeben sich Beziehungen zwischen beobachtbaren Größen und dem Verhältnis: Dispersionsbreite zu Dopplerbreite, deren Kenntnis für die Auswertung beobachteter Intensitätsverteilungen notwendig ist. Vorausgesetzt wird, daß die Linien einfach und nicht durch Selbstabsorption verbreitert sind.

2. Neue Messungen an dünnen Schichten zeigen, daß die natürliche Dispersionsbreite der Neonlinien sich nicht durch eine erkennbar größere Linienbreite an der Stelle halber Höchstintensität bemerkbar macht. Eine größere Halbwertbreite der mit dem instabilen s_2-Term kombinierenden Linien gegenüber den s_3-, s_4-, s_5-Linien tritt erst bei Kühlung des Entladungsrohres in flüssiger Luft in Erscheinung.

3. Aus der Intensität am Fuß der Linien bei Zimmertemperatur wird eine obere Grenze für das Verhältnis: Dispersionsbreite zu Dopplerbreite abgeleitet. Die absoluten Werte sind in guter Übereinstimmung mit unseren früheren Ergebnissen über die natürliche Dispersionsbreite der Neonlinien. Sie sind aber mindestens 10mal kleiner als aus den Beobachtungen von Lau und Johannesson folgt.

4. Im Gegensatz zu den Vermutungen von Lau und Johannesson sind die beobachteten Linienbreiten von den Erregungsbedingungen abhängig. Es besteht kein Grund, an der Möglichkeit zu zweifeln, daß unter den Versuchsbedingungen von Lau und Johannesson auch die großen Halbwertbreiten beobachtet werden, nur haben diese nichts unmittelbar mit der natürlichen Dispersionsbreite zu tun, um deren Bestimmung wir uns bemüht haben.

München, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 6. März 1935.)

Versuche über die Druckabhängigkeit der Photophorese bei hohen Gasdrucken.

Von Max Reiss.

Die von Ehrenhaft gefundene Erscheinung[1]), daß kleine im Gase suspendierte Probekörper (Pk.) bei intensiver Beleuchtung in Bewegung geraten, ist schon des öfteren experimentell und theoretisch untersucht worden. Die Bewegung in die Richtung des Lichtstrahles (positive Photophorese) wurde anfänglich der Wirkung des Lichtdruckes zugeschrieben. Die Entdeckung der negativen Photophorese (Bewegung zur Lichtquelle hin) legte jedoch die Auffassung der Photophorese als Wirkung einer Radiometerkraft nahe. Dies um so mehr, als spätere Untersuchungen an ein- und demselben Pk. bei verschiedenen Gasdrucken (von 1 at bis etwa 50 mm *Hg*) eine starke Druckabhängigkeit sowohl der positiven als auch der negativen Photophorese zeigten[2]). Man fand ein Ansteigen der photophoretischen Kraft mit abnehmendem Druck bis zu einem Maximum bei etwa 300–400 mm *Hg* und dann eine starke Abnahme der Kraft. Aber gerade Versuche bei noch niedrigeren Gasdrucken wären interessant, denn im theoretisch behandelten[3]) Falle, wo die mittlere freie Weglänge groß gegen den Teilchenradius ist ($l \gg a$), wäre ein Vergleich zwischen Experiment und Theorie möglich. Nach der Theorie ist bei Pk., deren Wärmeleitfähigkeit groß gegenüber dem Produkt von äußerer Wärmeleitfähigkeit und Teilchenradius ist ($w \gg h \cdot a$) die Kraft dem Gasdruck proportional. Im Falle $w \ll h \cdot a$ hingegen sollte die Kraft vom Drucke unabhängig sein.

Andererseits wäre es interessant, das Gas so weit zu verdünnen, daß die Gaseffekte verschwinden und man ähnlich wie bei großen Radiometern die Wirkung des Lichtdruckes konstatieren könnte. Untersuchungen bei sehr niedrigen Gasdrucken sind aber wegen der starken Brownschen Bewegung und der großen Fallgeschwindigkeit der Pk. nur schwer durchführbar.

Theorien der Photophorese wurden in dem Bestreben versucht, die Möglichkeit einer radiometertheoretischen Erklärung der positiven und negativen Photophorese zu zeigen[1]). Aus dem elektromagnetischen Felde der Lichtwelle innerhalb des Teilchens werden die Wärmequellen und aus diesen und den Randbedingungen die Temperaturverteilung auf der Oberfläche der Kugel berechnet. Aus der Temperaturverteilung und einem gaskinestischen Ansatz wurden dann die Kräfte für die beiden Grenzfälle $l \gg a$ und $l \ll a$ berechnet. Die Rechnung ergab, was schon Plausibilitätsbetrachtungen gezeigt hatten, daß eine Bewegung von der Lichtquelle weg entsteht, wenn die der Lichtquelle zugewendete Seite des Pk. im Mittel wärmer ist als die der Lichtquelle abgewendete. Ist jedoch die der Strahlungsquelle abgewendete Seite wärmer, dann bewegt sich der Pk. in umgekehrter Richtung.

Einen wichtigen Beitrag zur Theorie der Photophorese lieferte G. Hettner[2]). Er berechnete unter der Annahme einer bestimmten Temperaturverteilung die Radiometerkraft auf eine Kugel bei hohem Gasdruck ($l \ll a$) unter Zugrundelegung der „thermischen Gleitung", einer schon von Maxwell berechneten Gleitströmung, die, an der Oberfläche eines ungleich temperierten Körpers entstehend, an der Oberfläche des Körpers entlangführt. Die durch diese Strömung entstehenden Druckunterschiede bewirken die Radiometerkraft. Für die Kraft R erhält Hettner:

$$R = \frac{3\pi}{2} \frac{R' \eta^2}{M p} \cdot \delta T \qquad (1)$$

(R' Gaskonstante; η Reibungskoeffizient, M Molekulargewicht des Gases, p Gasdruck, δT Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Austrittsstelle der Strahlenachse)[3]).

Für dieselbe Temperaturverteilung berechnet sich für den Fall $l \gg a$:

$$R = \frac{\pi}{6} \frac{\gamma p}{T} a^2 \cdot \delta T . \qquad (2)$$

(γ Akkommodationskoeffizient). Die bisherigen Untersuchungen der Photophorese fanden in einem Gebiete statt, wo die mittlere freie Weglänge von derselben Größenordnung ist wie der Teilchenradius (10^{-4} bis 10^{-5} cm). Es ist also weder Formel (1) noch (2) für einen Vergleich von Theorie und Experiment verwertbar. Man kann jedoch nach Hettner (1) und (2), d. i.

1) Z. B. Ehrenhaft, Wien. Ber. CXIX IIa, 836, 1910, Ann. d. Phys. **56**, 81, 1918; ein ausführliches Literaturverzeichnis aller einschlägigen experimentellen und theoretischen Arbeiten findet sich bei M. Reiss, Physik. Zeitschr. **33**, 185, 1932.

2) J. Mattauch, Physik. Zeitschr. **23**, 444, 1922; Ann. d. Phys. **85**, 967, 1928.

3) A. Rubinowicz, Ann. d. Phys. **62**, 691 u. 716, 1920; Zeitschr. f. Phys. **6**, 405, 1921.

1) Für $l \gg a$ Rubinowicz, l. c.; für $l \ll a$ G. Laski u. F. Zerner, Zeitschr. f. Phys. **3**, 224, 1920; **6**, 411, 1921.

2) G. Hettner, Zeitschr. f. Phys. **37**, 179, 1926.

3) Dieselbe Formel erhält Th. Sexl (Zeitschr. f. Phys. **52**, 249, 1928), der, ebenfalls unter Annahme der thermischen Gleitung die Radiometerkraft auf ein Ellipsoid und als Grenzfall die Kraft auf eine Platte und Kugel rechnete.

$R = A/p$ und $R = B \cdot p$ zu einer Interpolationsformel für das Gebiet $l \sim a$ verknüpfen.

$$R = \frac{\sqrt{AB}}{\frac{p}{p_0} + \frac{p_0}{p}}, \quad p_0 = \sqrt{\frac{A}{B}}$$

oder

$$\frac{R}{R_0} = \frac{2}{\frac{p}{p_0} + \frac{p_0}{p}}. \tag{3}$$

Dabei ist p_0 der Druck, bei dem R das Maximum R_0 erreicht. Die Funktion (3) ist die von Westphal gefundene, in logarithmischer Auftragung symmetrische Radiometerfunktion.

Es ist:

$$A = \frac{3\pi}{2} \frac{R' \eta^2}{M} \delta T, \quad B = \frac{\pi}{6} \gamma a^2 \cdot \frac{\delta T}{T}. \tag{4}$$

$$p_0 = \sqrt{\frac{A}{B}} = \frac{3\eta}{a} \sqrt{\frac{R'T}{\gamma M}}. \tag{5}$$

Setzt man

$$\eta = 0{,}350 \sqrt{\frac{8}{\pi}} l \cdot p \sqrt{\frac{M}{R'T}} = 0{,}556 l p \sqrt{\frac{M}{R'T}}, \tag{6}$$

so ist

$$p_0 = 1{,}668 \frac{lp}{\sqrt{\gamma a}}. \tag{7}$$

(l mittlere freie Weglänge).

Die Kraft für alle Drucke stellt sich dar als:

$$R = 1{,}456 \frac{p}{T} \cdot \delta T \cdot \frac{l^2}{1 + \frac{2{,}782\, l^2}{\gamma a^2}}. \tag{8}$$

Einen Vergleich mit der Hettnerschen Interpolationsformel (3) nahm Mattauch mit seinen Messungen an lichtpositiven und negativen Selenprobekörpern bei verschiedenen Gasdrucken (1 at bis etwa 50 mm Hg) vor. Er bestimmte graphisch p_0 und R_0 und fand gute Übereinstimmung mit der Interpolationsformel (die Mattauchschen Werte sind in Fig. 3 als Kreuze eingezeichnet).

Methode und Resultate der Untersuchung

Der Zweck der Untersuchung war, die photophoretische Kraft auf ein und denselben Pk. bei verschiedenen Gasdrucken (von 1 bis 11 at) zu messen, und zwar von Atmosphärendruck bis zu so hohen Gasdrucken, für welche die Hettnersche Theorie gelten soll. In einem von F. Ehrenhaft[1]) und E. Wasser konstruierten Kondensator, der es ermöglicht, ein und dasselbe Teilchen bei hohen und niederen Gasdrucken zu untersuchen, wurde die photophoretische Kraft als Funktion des Gasdruckes gemessen.

Zur Untersuchung gelangten lichtpositive Selenpk. in Stickstoff. Der Gang der Messungen war der folgende: Körniges Selen wurde in einem Quarzröhrchen einige Sekunden (bis zum Schmelzen) erhitzt. Von den vielen im Stickstoffstrom in den Kondensator gelangenden Pk. wird einer, und zwar immer einer von roter Beugungsfarbe ausgesucht. Im unkonzentrierten Teil eines Lichtstrahles wird nun eine Serie von Fallzeiten (10–20) gemessen. Hierauf wurde der Pk. von der anderen Seite mit dem konzentrierten Teil des horizontal gerichteten Strahles einer selbstregulierenden Bogenlampe beleuchtet (Objektiv Reichert 3 Spezial). Dieses Objektiv blieb (bis auf die Pk. 4 und 5) während aller Messungen genau an derselben Stelle. Die photophoretische Geschwindigkeit wurde immer so gemessen, daß der Pk. mittels des sogen. Ringschnittes (der es gestattet, im Kondensator ein inhomogenes elektrisches Feld zu erzeugen) in die Kondensatorachse gezogen und dann elektrisch ausgeschwebt wurde. Die Messung der photophoretischen Geschwindigkeit erfolgte dann immer im selben Okularrasterbereich. Um den Pk. in entgegengesetzter Richtung zu bewegen, wird er von der anderen Seite mit einem konzentrierten Strahl beleuchtet.

Durch Messung der photophoretischen Geschwindigkeit und der Fallgeschwindigkeit gewinnt man die beiden Relationen:

$$v_{ph} = B \cdot R, \tag{9}$$

$$v_f = B \cdot mg \tag{10}$$

(B Beweglichkeit, m Masse des Pk.).

Das Verhältnis beider Größen ergibt die rein experimentell bestimmte Größe R/mg:

$$\frac{R}{mg} = \frac{v_{ph}}{v_f}. \tag{11}$$

Die Masse des Pk. läßt sich bestimmen, indem man die Geschwindigkeit des Pk. für $l = 0$ aus den $v_f - l$-Werten extrapoliert.

Unter Voraussetzung des Stokesschen Fallgesetzes ist

$$v_{f_0} = B_0 mg = \frac{2}{9} \frac{\sigma g}{\eta} a^2. \tag{12}$$

(σ Dichte des Pk.).

Die photophoretische Kraft nimmt, wie erwartet, bei zunehmenden hohen Drucken ab. Die Fig. 1 zeigt dies an einigen gemessenen Pk. Der besseren Übersicht wegen wurde bei einigen Pk. ein Vielfaches von R aufgetragen.

1) Ehrenhaft, Charges électriques inférieures à celle de l'électron. Congrès international d'électricité, Paris 1932, 1ère section. Nr. O–C; Physik. Zeitschr. **33**, 673, 1932; E. Wasser, Zeitschr. f. Phys. **78**, 492, 1932; F. Ehrenhaft, Zeitschr. f. Phys. **80**, 402, 1933.

Die zwei auch bei niedrigeren Drucken als Atmosphärendruck gemessenen Pk. zeigen das schon bekannte Maximum (Pk. 16 und 18).

Des weiteren wurde für jene Drucke, bei welchen $l/a \ll 1$ ist, R als Funktion von $1/p$ in willkürlichem Maßstab aufgetragen. Wenn das $1/p$-Gesetz gilt, dann müssen diese Kurven Gerade durch den Ursprung sein. Die Fig. 2 zeigt den annähernd linearen Verlauf. (Die durch □ gekennzeichneten Meßpunkte beziehen sich auf Pk. 17.)

Es wurde nun für jene Drucke, wo $l \ll a$ ist, δT aus Gleichung (1) berechnet und die aus den verschiedenen Drucken erhaltenen Werte gemittelt. δT ergibt sich in der Größenordnung 10^{-3} Grad. Die nachfolgende Tabelle enthält v_f, R/mg, R (bei Atmosphärendruck), a und δT.

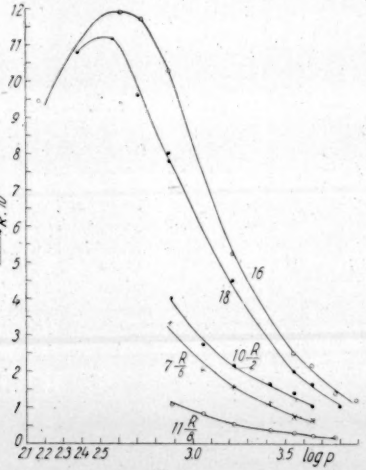

Fig. 1.

Pk. Nr.	$v_f \cdot 10^3$ cm/sec	$a \cdot 10^5$ cm	R/mg	$R \cdot 10^{10}$ dyn	$\delta T \cdot 10^3$ Grad
17	6,68	3,23	—	—	1,92
15	7,05	3,38	1,22	8,27	2,12
18	8,17	3,45	1,10	7,88	2,17
11	8,22	3,50	1,09	8,17	2,40
10	8,27	3,60	0,98	8,02	2,87
13	8,46	3,69	0,94	8,32	2,54
16	9,92	3,90	0,97	10,00	2,80
7	18,96	5,56	0,67	19,95	5,05
4[1]	7,58	3,48	0,81	5,97	1,89
5[1]	6,58	3,09	0,89	4,61	1,64

Die bei hohen Drucken ($l \ll a$) gewonnenen δT-Werte wurden für jene Drucke, wo $l \sim a$ ist, in Gleichung (8) eingesetzt. Die nachfolgende Tabelle läßt die berechneten und gemessenen R-Werte vergleichen (für γ wurde 0,8 gesetzt).

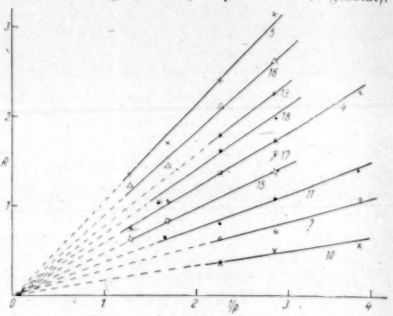

Fig. 2.

Pk. Nr.	Druck in mm Hg	$R \cdot 10^{10}$ beob	$R \cdot 10^{10}$ ber
17	1670	3,52	3,44
15	755,5	8,27	6,98
	1670	3,32	3,73
	746,7	7,77	7,34
	1670	4,49	3,93
18	746,7	8,00	7,34
	513,3	9,60	8,71
	376,5	11,19	9,13
	241,2	10,80	8,28
	746,5	8,17	7,97
11	1140	6,97	5,99
	1690	4,16	4,26
	762,0	8,02	9,31
10	1130	5,46	7,00
	1680	4,32	4,88
13	755,5	8,32	8,68
	1680	4,31	4,57
	748,8	9,75	9,83
	1670	5,20	5,07
16	748,8	10,26	9,83
	538,6	11,69	11,84
	418,0	11,89	12,89
	148,8	9,45	9,84
	750,0	19,95	19,70
7	1120	12,06	13,73
5	750,0	4,61	5,31
	1120	3,54	4,11

Für die Pk. 16 und 18 wurde graphisch p_0 und R_0 bestimmt. Es ergab sich $p_0 = 418$ mm $R_0 = 11{,}9 \cdot 10^{-10}$ dyn bzw. $p_0 = 339$ mm und $R_0 = 11{,}2 \cdot 10^{-10}$ dyn. Aus Gleichung (7) berechnet ergab sich $p_0 = 332$ bzw. $p_0 = 375$ mm. Für einen Vergleich müßte aber die Statistik von Pk., deren Maximum gemessen ist, vergrößert werden. Auch müßte man sicher sein, daß die Oberfläche der verschiedenen Pk. so gleichartig ist, daß der Akkomodationskoeffizient keine großen Schwankungen zeigt. Ferner muß bedacht werden, daß die hier graphisch vorgenommene Bestimmung von p_0 einen beträchtlichen

1) Pk. 4 und 5 sind bei anderer Lichtstärke gemessen.

Fehler enthält. Zur besseren Bestimmung von p_0 müßten viel mehr Werte in der Nähe des Maximums gemessen werden. Bei obenstehender Tabelle fällt es auf, daß bei den meisten Pk. die Abweichungen zwischen beobachtetem und berechnetem R bei allen Drucken dasselbe Vorzeichen haben. Ferner muß noch berücksichtigt

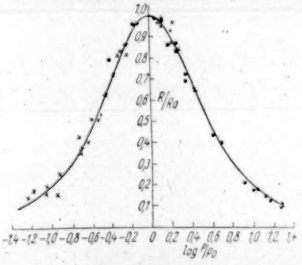

Fig. 3.

werden, daß die Wahl des Akkomodationskoeffizienten = 0,8 ziemlich willkürlich ist und daß bei obigen Berechnungen vorausgesetzt ist, daß δT für alle Drucke konstant ist, was sehr fraglich ist.

Endlich wurde für diese zwei Pk. R/R_0 als Funktion von lg p/p_0 aufgetragen. Die durch Punkte gekennzeichneten Werte fallen recht gut auf die Radiometerkurve R/R_0 (Fig. 3).

Zusammenfassung.

Es wird die Photophorese lichtpositiver Selenpk. bei verschiedenen Gasdrucken untersucht, und zwar die photophoretische Kraft auf denselben Pk. bei höher werdenden Gasdrucken (1 bis $10^1/_2$ at) gemessen. Es wird das Hettnersche $1/p$-Gesetz bestätigt. Die bei hohen Drucken errechneten Temperaturdifferenzen werden für die Interpolationsformel für mittlere Drucke verwendet. Es ergeben sich bei manchen Pk. ziemliche Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Werten. Zwei Pk. wurden sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Gasdrucken gemessen. Die R/R_0-Werte, als Funktion von $\log \frac{p}{p_0}$ aufgetragen, fallen recht gut auf die Hettnersche Kurve.

Wien III, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 13. Februar 1935.)

Über die Fortsetzung der Sättigungskurve des Wasserdampfes oberhalb des kritischen Punktes.

Von M. Jakob.

1. Die Kurve maximaler spezifischer Wärme.

Einige Veröffentlichungen in dieser Zeitschrift[1][2][3] geben mir Anlaß, auf die Beobachtung von Havliček hinzuweisen, daß für Wasser die durch die Gleichung

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial t}\right)_p = 0 \qquad (1)$$

definierte Linie der maximalen spezifischen Wärme c_p eine natürliche Fortsetzung der Temperaturdrucklinie des Sättigungszustandes bildet[4].

In Fig. 1 ist die Sättigungslinie des Wasserdampfes und als ihre Fortsetzung über den kritischen Punkt ($p = 225{,}2$ kg/cm², $t = 374{,}2°$) hinaus eine aus Havličeks Diagrammen entnommene, der Gleichung (1) entsprechende Kurve wiedergegeben. Der Anschluß ist überraschend gut.

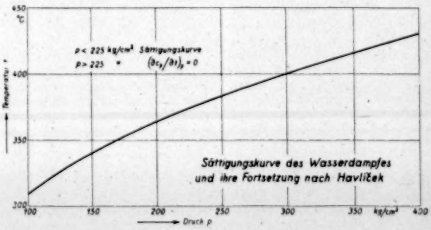

Fig. 1.

2. Die Isochore für das kritische Volumen.

Tabelle I enthält einige der Fig. 1 entnommene Werte von p und t und, ebenfalls nach Havliček, die dazugehörigen Werte des spezifischen Volumens v.

1) M. Trautz u. H. Ader, Physik. Zeitschr. **35**, 446, 1934.
2) A. Eucken, Physik. Zeitschr. **35**, 708, 1934.
3) M. Trautz, Physik. Zeitschr. **35**, 711, 1934.
4) Herr Dr. J. Havliček hat mir bereits im November 1932 von dieser Beobachtung Kenntnis gegeben und in großem Maßstab ausgeführte Diagramme der von ihm und seinen Mitarbeitern ermittelten Beziehungen freundlichst zur Verfügung gestellt. Diese von ihm als noch nicht endgültig bezeichneten Diagramme sind mit seiner Genehmigung im folgenden benutzt worden.

Tabelle I.
Zusammengehörige Zustandsgrößen des Wasserdampfes.

t °C	p kg/cm²	v m³/kg
380	241,5	0,003 128
400	300,5	0,002 954
420	366	0,002 814

Das kritische Volumen das Wassers dürfte zwischen 0,00305 und 0,00320 m³/kg liegen. Die Kurve in Fig. 1 weicht demnach oberhalb des kritischen Punktes nicht stark von der Isochore für das kritische Volumen ab, die Trautz und Ader[1]) auf Grund von Messungen an Kohlensäure als die Fortsetzung der Sättigungslinie betrachten.

3. Die Möglichkeit einer Phasenumwandlung höherer Ordnung.

Eucken[2]) weist darauf hin, daß oberhalb, aber in der Nähe des kritischen Punktes der Verlauf der spezifischen Wärme c_p in einem c_p, t-Diagramm eine echte oder scheinbare Diskontinuität vermuten lasse, und daß man hiernach die Erscheinung als eine Phasenumwandlung dritter Ordnung im Sinne Ehrenfests[3]) auffassen könne, für die an die Stelle der Clausius-Clapeyronschen Gleichung die folgende (mit den Indizes 1 und 2 für die beiden Gebiete) trete:

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\left(\frac{\partial c_p}{\partial t}\right)_1 - \left(\frac{\partial c_p}{\partial t}\right)_2}{\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_2 - \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_1}. \qquad (2)$$

Er bedauert, daß mangels genügend sicherer Messungen eine numerische Auswertung der Formel zur Zeit nicht durchzuführen sei. Die Messungen Havlíčeks und seiner Mitarbeiter ermöglichen auch dies, wie im folgenden gezeigt werden soll:

Aus einem an anderer Stelle von mir wiedergegebenen Diagramm Havlíčeks[4]) kann man die in Fig. 2 dargestellten, zu den Maximalwerten $c_p = 22{,}1$ und 11,8 kcal/kg · °C gehörigen Isothermen (für 383 bzw. 390°) und Isobaren (für 249,8 bzw. 270,3 kg/cm²) ermitteln. Ich habe ferner im Sinn der Anregung Euckens die Wendetangenten von Havlíčeks Kurven bis zum Schnitt verlängert. Die Spitzen fallen praktisch mit den Temperaturen bzw. Drücken der Maxima zusammen und liegen bei $c_p = 25{,}1$ und 13,4 kcal/kg · °C. Durch Anwendung von Gleichung (2) auf die Spitzen in Fig. 2 erhält man für diese Stellen $dp/dt = 2{,}76$ bzw. 2,79 kg/cm² · °C, während man aus der p, t-Kurve der Fig. 1 für beide Maxima $dp/dt = 2{,}86$ abgreift. Man kann also die Fortsetzung der Sättigungslinie in der

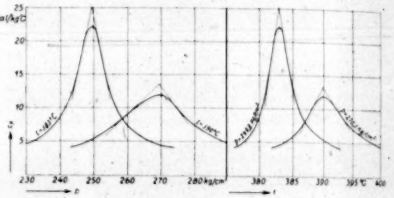

Fig. 2. Isothermen und Isobaren des Wasserdampfes.

Tat mindestens formal als eine Grenzlinie zwischen zwei Phasen auffassen. Bei 383 und 390° wären dabei nach Fig. 2 die Spitzenwerte von c_p um etwa 10 Proz. höher als die Maximalwerte nach Havlíček; im p, t-Diagramm (Fig. 1) würde kaum ein Unterschied gegenüber der nach Gleichung (1) konstruierten Linie zu erkennen sein; das i, t-Diagramm (i = Enthalpie) wiese an Stelle der durch die Gleichung

$$\left(\frac{\partial^2 i}{\partial t^2}\right)_p = \left(\frac{\partial c_p}{\partial t}\right)_p = 0 \qquad (3)$$

definierten Wendepunkte sehr flache Knicke auf.

4. Zusammenfassung.

Havlíček hat darauf hingewiesen, daß bei Wasserdampf die Bedingung eines Maximums der spezifischen Wärme c_p bei veränderlicher Temperatur oberhalb des kritischen Punktes eine glatte Fortsetzung der Sättigungslinie bildet. Es wird gezeigt, daß diese entsprechend der Vermutung von Trautz und Ader von der Isochore für das kritische Volumen nicht stark abweicht und daß Euckens Annahme einer Fortsetzung der Sättigungsgrenzlinie durch die Grenzlinie einer Phasenumwandlung höherer Ordnung im Sinne Ehrenfests mit Havlíčeks Versuchskurven sehr gut verträglich ist.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisch-Technische Reichsanstalt.

(Eingegangen 20. März 1935.)

1) Siehe Fußnote 1 auf S. 413.
2) Siehe Fußnote 2 auf S. 413.
3) P. Ehrenfest, Proc. Amsterdam **36**, 153, 1933.
4) M. Jakob, VDI-Zeitschr. **77**, 820, 1933.

Ein einfacher Vorlesungsapparat zur wirkungsvollen Demonstration des Peltiereffektes.

Von Hans Čech.

Inhalt: Kurze Beschreibung einer mit einfachen Mitteln herstellbaren Vorrichtung zur Demonstration des Peltiereffektes vor einem größeren Hörerkreise.

Die gangbaren Apparate zur Demonstration des Peltiereffektes bei Verwendung von einfachen oder Differentialthermoskopen zeigen durchwegs den Mangel, daß die Niveauunterschiede des Manometers sehr klein sind und selbst bei Projektion einige Zentimeter nicht übersteigen. Es wurde deshalb nach einer Konstruktion gesucht, welche folgende Bedingungen zu erfüllen hat: Einfacher Apparat, der in jedem Institut hergestellt werden kann, klare und durchsichtige Anordnung, einfachste Aufstellung und möglichst großer Effekt. Der zu beschreibende Apparat erfüllt tatsächlich diese Bedingungen, und es lassen sich bei Projektion des Manometers auf eine Projektionsdistanz von rund 4 m Niveaudifferenzen von 1 m und mehr erzielen.

Fig. 1.

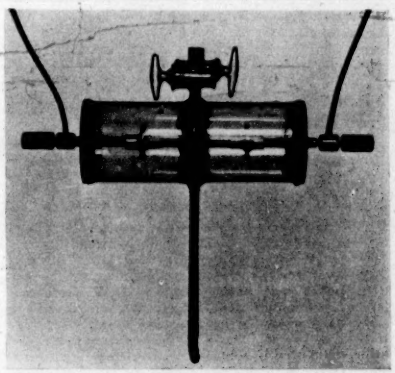

Fig. 2.

Den wesentlichen Teil des Apparates zeigt Fig. 1. Er besteht aus zwei plattenförmigen Stücken (a, b), deren eine Hälfte aus Wismut, die andere aus Antimon besteht. Sie sind miteinander durch ein Stück Rundkupfer von 6 mm Durchmesser verbunden und haben für die Stromzuführung verschraubte Zuleitungen aus demselben Rundkupfer mit einer 4 mm starken Bohrung zur Aufnahme von Bananensteckern.

Die Herstellung der plattenförmigen Stücke (a, b) ist verhältnismäßig einfach. Man stellt sich aus Messing eine Form nach Fig. 1B her, stellt diese mit der Fläche c auf eine Metallplatte und gießt so viel Antimon hinein, daß es eine Kuppe bildet. Man gießt zwei Stücke. Beide Teile werden nun gewogen, in der Gußform mit möglichst wenig Pizein od. dgl. befestigt und die Kreisflächen plan gedreht. Die beiden Stücke müssen gleiches Gewicht haben. Bei der Bearbeitung von Antimon muß man etwas vorsichtig sein, weil es sehr spröde ist und auch der Drehstahl leicht einhackt. Nachdem sowohl die Gußform als auch die beiden Gußstücke gereinigt wurden, wird das Antimonstück in die Form wieder hineingegeben und eine zweite genau gleiche Form auf die erste gestellt (Fig. 1C). Man gießt nun Wismut in die Form, welches an der glatten Fläche des Antimons außerordentlich gut haftet. Wieder werden beide Stücke gewogen und jetzt zuerst das Wismut und dann das Antimon auf gleiches Gewicht so abgedreht, daß die Scheibe endgültig eine Stärke von 2 mm hat. In die Ansätze werden Löcher gebohrt und ein 4-mm-Gewinde geschnitten. Das oben erwähnte Zusammenarbeiten von Waage und Drehbank ist sehr notwendig, um eine absolute Symmetrie und gleiche Wärmekapazität zu erzielen. Nachdem man die Kupferstücke angeschraubt hat, schließt man an eine Gleichstromquelle an und belastet mit 20—25 Ampère. Dabei muß die verschiedene Temperatur der beiden Platten bei Berührung mit der Hand fühlbar sein.

Man baut jetzt die ganze Anordnung in ein Differentialthermoskop nach Fig. 2 ein. Dieses besteht aus drei runden Hartgummiplatten, die, wie aus der Abbildung ersichtlich ist, die Gefäße des Differentialthermoskops abschließen. Alle Teile sind mit Pizein gut verkittet. Die mittlere, 1 cm starke Hartgummiplatte trägt das Manometer. Zu diesem Zwecke hat sie zwei parallele Bohrungen in der Richtung der Sehne im Abstande von rund 20 mm. Unten wird ein U-förmiges Kapillarrohr von etwa 1 mm l. W., oben je ein Glashahn eingekittet. Die Bohrungen stehen durch ein in der Richtung der Zylinderachse gebohrtes Loch mit je einem der Thermoskopgefäße in Verbindung. Die Hähne dienen zum Druckausgleich. Die Füllung des Manometers geschieht derart, daß durch einen der Hähne ein feiner Draht eingeführt wird, der tief in das

Manometerrohr hineinragt. Bringt man nun in die kurze Röhre des Hahnes einige Tropfen Wasser und bewegt den Draht hin und her, so füllt sich das Manometerrohr. Man kann den Apparat mit gefülltem Manometerrohr aufbewahren, so daß er stets gebrauchsfertig ist. Zu erwähnen wäre noch, daß die Kapillaren des Manometers unbedingt sehr sauber sein müssen, weil sonst das Wasser hängen bleibt. Eine Färbung des Wassers ist nicht notwendig.

Zur Demonstration wird das Manometer projiziert. Man kann den ganzen Apparat auf einen Reiter der optischen Bank aufmontieren und so die ganze Aufstellung noch wesentlich vereinfachen.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, daß die großen Ausschläge des Manometers nur durch die außerordentlich hohe Strombelastung erhalten werden, die bei anderen Ausführungen nicht möglich ist, weil das Wismut wegen seines hohen Widerstandes und seines niedrigen Schmelzpunktes schmelzen würde.

Brünn, Physikalisches Institut der Deutschen Technischen Hochschule, im März 1935.

(Eingegangen 14. März 1935.)

BESPRECHUNGEN.

Abhandlungen zur Didaktik und Philosophie der Naturwissenschaften. Heft 15. Moeller, Fr., Die Dreielektrodenröhre und ihre Anwendung. Gr.-8. VII und 155 S. Mit 93 Textabbildungen und 28 Tabellen. Berlin 1934. Julius Springer. Brosch. RM 9.60.

Dieses Buch soll nach dem Willen des Verfassers ein Abriß über die Elemente der Anwendung der Elektronenröhren sein und ist besonders für den physikalischen Unterricht zugeschnitten. Es hat den Vorzug, daß außer dem für die Unterrichtspraxis gedachten der theoretische Teil gegenüber anderen Werken dieser Art eine wesentliche Vertiefung aufweist. Dadurch wird demjenigen, der andere mit den Problemen der Dreielektrodenröhre und ihrer Anwendungsgebiete vertraut machen soll, ein guter Überblick über die wichtigsten Fragenkomplexe geboten, so daß er mit Hilfe des mit großer Sorgfalt zusammengesetzten Übungsstoffes bei seinen Schülern rege Mitarbeit finden wird.

Das Heft gliedert sich in fünf Teile. Im ersten wird man mit den Größen bekannt, die die Röhre elektrisch kennzeichnen, also mit Steilheit, Durchgriff und innerem Widerstand. Diesem, wie allen folgenden Abschnitten schließt sich jedesmal der praktische Teil an, der, wie schon oben betont, in außerordentlicher Ausführlichkeit apparative Hilfsmittel und damit gemessene Werte bringt. Der zweite Teil befaßt sich mit der dynamischen Charakteristik, er behandelt also die Verwendung von Ohmschen Widerständen im Anodenkreis der Röhre. Hier hätte sich vielleicht gelohnt, von dem vom Verfasser verwendeten $E_g - I_a$-Diagramm abzugehen und die von ihm im ersten Teil an sich erwähnte $E_a - I_a$-Kennlinienschar zu benutzen, welche für die Begriffe Spannungsverstärkung, Anodenverlustleistung, Leistungsabgabe usw. nach der Ansicht des Ref. zugunsten einer größeren Anschaulichkeit hätte angebracht sein können. Der dritte Abschnitt bringt dann die Anwendung komplexer Widerstände in den Stromkreisen der Röhre. Wir finden dort die Theorie der Rückkopplungsschaltungen, die Barkhausensche Selbsterregungsformel, Wesen und Schwierigkeiten der Hochfrequenzverstärkung, also eigen- und fremderregte Sender. Ein vierter und fünfter Abschnitt enthalten Modulation beim Sender und Demodulation beim Empfänger. Die zunehmende Schwierigkeit des Stoffes hat den Verfasser bei diesen Teilen veranlaßt, die mathematische Herleitung der Ergebnisse tunlichst zu kürzen oder wegzulassen, so daß von der Absicht des Werkes, immer nur das wirklich Wichtigste zu sagen, auch bei diesen beiden Schlußabschnitten nicht abgegangen wird. R. Goldammer.

C. F. Elam, Distortion of Metal Crystals. Kl.-8°. XIII und 182 S. Mit 94 Fig. und 5 Tafeln. Oxford 1935. Oxford University Preß, Mr. Milford. Geb. Sh 15.

Es ist erstaunlich, wie es C. F. Elam gelungen ist, das ausgedehnte Gebiet der Metallverformung auf dem relativ beschränkten Raum von 175 Seiten in außerordentlich anschaulicher Weise zur Darstellung zu bringen. Die Verfasserin erreicht dies dadurch, daß knapp und klar gehaltene prinzipielle Erörterungen jeweils in glücklicher Weise durch spezielle Versuchsergebnisse illustriert werden. Dabei wird der Leser aber nicht durch zuviel Einzelheiten ermüdet, sondern es wird immer gerade nur so viel mitgeteilt, wie für das Verständnis der prinzipiellen Erscheinungen nützlich erscheint. Wer tiefer in Einzelfragen einzudringen wünscht, findet eine außerordentlich reichhaltige Aufzählung des deutschen und englischen Schrifttums. Besonders anregend wirkt das Buch dadurch, daß jeweils zu den einzelnen Fragen, z. B. Härtung durch Verformung, die Ansichten verschiedener Autoren mitgeteilt und diskutiert werden.

Im einzelnen bringt das Buch folgendes: Nach einer Einleitung über Züchtung von Metallkristallen und Bestimmung von deren kristallographischer Orientierung wird die Verformung von Einkristallen durch Gleitung für die verschiedenen wichtigsten Kristallstrukturtypen behandelt. Es folgt dann die Deformation durch Zwillingsbildung und die Deformation von polykristallinen Metallen, wobei die verschiedenen Deformationsarten wie Ziehen, Walzen usw. für sich diskutiert werden. Ein weiteres Kapitel gibt über die Verformung von Legierungen Aufschluß. Nach einigen Kapiteln über Wechselbeanspruchung und Ermüdungserscheinungen, über Bruch und über den Einfluß der Temperatur auf die Verformungserscheinungen wird an Hand guter Abbildungen besprochen, wie sich die Verformung mit Hilfe der Röntgenmethoden verfolgen läßt. Ein ausführlicher Abschnitt orientiert über den Einfluß der Deformation auf die verschiedensten

physikalischen Eigenschaften. Es folgen Betrachtungen über Plastizität und Rekristallisation und sodann in einem Rückblick eine Zusammenstellung der heutigen Anschauungen über den Verformungsmechanismus. F. Laves.

K. H. Grossmann, Elemente der elementaren Mechanik. I. Teil. Kl.-8°. 100 S. Mit 39 Abb. Zürich 1934. Karl H. Grossmann, Verlag. Brosch. Fr. 3.—.

Das vorliegende Buch enthält die wichtigsten Definitionen und die Gesetze der Statik. Die Darstellung erfolgt in Vektorschreibart. Unter der Knappheit der Form leidet teilweise schon die Klarheit der Darstellung. Auch wirkt die uns fremde Eigenart, Substantiva mit kleinen Anfangsbuchstaben zu schreiben, nicht erleichternd für die Lektüre. Die beigegebenen gut gewählten Anwendungsbeispiele, die oft nur skizzenhaft durchgeführt sind, wenden sich vornehmlich an technisch interessierte Leser. Ein Anhang enthält eine Zusammenstellung der notwendigen Vektorformeln.
A. Naumann.

Eugen Jahnke und Fritz Emde, Funktionentafeln mit Formeln und Kurven. 2. neubearbeitete Auflage. XVIII und 330 S., 171 Fig. Leipzig und Berlin 1933. B. G. Teubner. Geb. RM 16.—.

Im Laufe der 24 Jahre seit ihrem erstmaligen Erscheinen sind die Funktionentafeln von Jahnke-Emde das unentbehrliche Hilfsmittel für jeden geworden, der praktisch mit höheren Funktionen zu tun hat. Dies wohlbekannte und weitverbreitete Werk erscheint nun in zweiter, neubearbeiteter Auflage. Die wesentlichen Veränderungen gegenüber dem alten „Jahnke-Emde" bestehen zunächst darin, daß die früheren Tabellen erweitert und eine ganze Reihe neuer Tafeln hinzugekommen sind. Außerdem sind die Formelzusammenstellungen umgearbeitet und vermehrt worden.

Um den praktischen Bedürfnissen des Rechners mehr zu entsprechen, wurden auf den ersten 77 Seiten neue Tafeln mit elementaren Funktionen aufgenommen, Potenztafeln, eine Anzahl Hilfstafeln für das Rechnen mit komplexen Zahlen, Tafeln und Kurven zur Auflösung kubischer Gleichungen, die Planckschе Strahlungsfunktion, Quellenfunktionen der Wärmeleitung. Auch die Tafel der Exponentialfunktion ist erweitert. An dieser Stelle hätte sich allerdings mancher eine umfangreichere Tafel gewünscht, vielleicht sogar fünfstellig, um diese so häufig vorkommende Funktion bereits aus diesem Tabellenwerk in bequemer Weise genauer entnehmen zu können. — Wie schon früher sind die Tafeln fast durchweg vierstellig angegeben, wer größere Genauigkeit benötigt, findet ausführliche Literaturangaben über umfangreichere Tabellen.

Auf S. 78 beginnt die eigentliche Aufgabe des Buches: die höheren Funktionen. Im wesentlichen sind es: Γ-Funktion, Fehlerintegral, Hermitesche Orthogonalfunktionen, Thetafunktionen, elliptische Integrale und Funktionen, Kugel- und Zylinderfunktionen. Hier sind die früheren Tafeln vielfach erweitert und durch Kurvendarstellungen ergänzt. Sehr zu begrüßen ist außerdem, daß die zugeordneten Kugelfunktionen sowie die Kugelfunktionen zweiter Art hinzugekommen sind. Auch der große Abschnitt über Zylinderfunktionen ist verbessert; durch die einheitliche Benutzung von Nielsens Definition der Funktionen zweiter und dritter Art wird alles viel übersichtlicher. Neu aufgenommen ist ferner die Riemannsche Zetafunktion.

Im ganzen sind namentlich auch die Figuren verbessert und ausführlicher gestaltet (jetzt 171 gegen früher 53). Unter ihnen fallen besonders die neuartigen Reliefdarstellungen ins Auge. Um nämlich Funktionen von komplexem Argument graphisch darzustellen, wurde der absolute Betrag der Funktion als Fläche über der komplexen Ebene aufgetragen. Diese Darstellung der Betragsfläche ist vorteilhafter als eine Darstellung von Realteil und von Imaginärteil allein, weil die letztgenannte bei Multiplikation der Funktion mit einem komplexen Faktor zerstört wird. Aus den Reliefs kann man mit einem Blick die Eigentümlichkeiten und Zusammenhänge der Funktionen erkennen. Schließlich sei noch das Bücherverzeichnis über Hilfsmittel für den Rechner erwähnt, das vielfach gute Dienste tun wird.

Einer besonderen Empfehlung des ausgezeichneten Werkes bedarf es fast nicht mehr, dafür hat schon die erste Auflage hinreichend gesorgt. Der Neubearbeitung, deren Text jetzt deutsch und englisch geschrieben ist, kann man nur weiteren guten Erfolg wünschen. Zu größerer Verbreitung dürfte überdies auch noch der verhältnismäßig geringe Preis des Buches beitragen. B. Mrowka.

Leitfaden der Elektrotechnik. Hrsg. von Dr.-Ing. G. Bolz, Dr.-Ing. F. Moeller und Dipl.-Ing. Th. Werr. Band I, Teil 1 und 2: Grundlagen des Gleich- und Wechselstroms von F. Moeller und G. Bolz. 8°. Mit 152 Abb. VI, 108 u. 94 S. und 8 S. Anhang. Leipzig 1933. B. G. Teubner. Geb. RM 9.60.

Im ersten Teil werden die „Grundgesetze des Gleichstroms", die „Wirkungen des elektrischen Stromes", „das magnetische Feld" und „das elektrische Feld" behandelt, der zweite Teil bringt die Behandlung des „einfachen und des zusammengesetzten Wechselstromkreises" sowie „Mehrphasenwechselströme". Der Anhang enthält außer einer Liste der verwendeten Formelzeichen eine Übersicht über die elektrischen und magnetischen Maßeinheiten in den verschiedenen Maßsystemen.

Die Darstellung ist auch bei den schwierigeren Kapiteln von vorbildlicher Klarheit und Anschaulichkeit und jederzeit, auch vom physikalischen Standpunkt aus betrachtet, exakt. Die Figuren sind übersichtlich, insbesondere auch die in Dreifarbendruck gebrachten Wechselstromdiagramme. Die 42 in den Text eingestreuten, durchgerechneten Übungsbeispiele sind besonders wertvoll, da sie zur Vertiefung des Erlernten beitragen und durchweg praktisch vorkommenden Fällen entnommen sind.

Das Buch eignet sich nicht nur für den Elektrotechniker, sondern wegen seiner Klarheit und Exaktheit auch als Einführung in die Elektrotechnik für den technischen Physiker. Es vermittelt ihm in angenehmer Weise ohne übertriebenen mathematischen Aufwand und unter Verzicht auf nur den Elektrotechniker angehende Einzelheiten das Maß von elektrotechnischen Kenntnissen, das heute

jeder technische Physiker braucht. Aus diesen Gründen stellt es auch eine vorzügliche Ergänzung zu den an den meisten Universitäten abgehaltenen elektrotechnischen Einführungsvorlesungen und Übungen dar.

Das Buch kann jedem Physikstudierenden sowie den Physiklehrern an höheren Lehranstalten wärmstens empfohlen werden. Letztere werden daraus sehr viel zur Belebung des Unterrichts und auch einige praktische Übungsaufgaben entnehmen können. Wilhelm Hasel.

R. E. Liesegang, Strahlentherapie in kolloidchemischer Betrachtung. Sonderdruck aus der „Medizinischen Kolloidlehre". 42 Seiten. Mit 1 Abb. Dresden 1934. Verlag von Theodor Steinkopff. RM 3.—.

Die vorliegende Lieferung bringt eine Verarbeitung von über 432 Publikationen, die zum Teil in Tabellenform wiedergegeben sind. Ihr Wert sowie ihre Bedeutung dürften allein schon hieran zu erkennen sein.

Es werden zunächst die Wirkung der Bestrahlung von anorganischen Kolloiden mit Licht verschiedener Wellenlänge beschrieben und die auftretenden Erscheinungen erklärt. Es folgen in einzelnen Abschnitten: die Strahlenempfindlichkeit der Proteine; Fermente; Primärempfänger (Tyrosin, Tryptophan); Bakterien; Blutkörperchen, Blut; einige Reaktionsarten bei Protozoen, Eiern, Kulturen in vitro und isolierten Organismen; Haut; Karzinom.

Auch diese Lieferung erscheint als etwas ganz Neuartiges, da bisher wohl noch nie der Versuch gemacht worden ist, die beschriebenen Fragen vom kolloidchemischen Standpunkt aus zu bearbeiten. Die Ausführungen sind deshalb auch nicht nur für den Kolloidchemiker und Mediziner von Bedeutung, sondern für einen großen Kreis weiterer Interessenten. H. Erbring.

E. G. Richardson, Les appareils à fil chaud. Gr.-8°. Mit 54 Abb. 66 S. Paris 1934. Gauthier-Villars. Frs. 30.—.

Das Buch ist hervorgegangen aus Vorlesungen, die der Verfasser im März 1932 in Paris gehalten hatte, und so schließt es auch die Entwicklung der Hitzdrahtinstrumente mit diesem Zeitpunkt ab – abgesehen von einigen Zusätzen über Verwendung in nichthomogenen Gasen aus dem Jahre 1933.

Im ersten Teil behandelt Richardson Theorie und Ausführungsarten der Hitzdrahtinstrumente und gibt uns darin eine wertvolle Bereicherung der bereits im April 1928 abgeschlossenen Darstellung von Burgers im Handbuch der Experimentalphysik IV, 1; vor allem auch hinsichtlich der Korrekturen, die bei Verwendung der Hitzdrähte in der Nähe einer Wand erforderlich werden. (Hier sei ergänzend auf die in der Zwischenzeit erschienene Arbeit von Ulsamer [Forschung a. d. Geb. d. Ing.wes. **4**, 121, 1933] hingewiesen, in der aus Ähnlichkeitsbetrachtungen allgemeine Gesetzmäßigkeiten für die Verwendung von Hitzdrähten gewonnen werden, u. a. auch für ihre Neigungsempfindlichkeit.)

Der zweite Teil ist den Anwendungen gewidmet. Wir finden hierin eine übersichtliche kritische Zusammenstellung der wichtigsten Anwendungsmöglichkeiten und viele interessante Ergebnisse, wobei die englischen Arbeiten besondere Berücksichtigung finden. Ein besonderes Kapitel ist auch der zunehmenden Verwendung in nichthomogenen Flüssigkeiten gewidmet. Eine ausführliche Literaturübersicht am Ende des Büchleins erleichtert das Nachschlagen der Originalliteratur.

Wir müssen dem Verfasser besonders dankbar sein, daß er sich der nicht leichten Aufgabe unterzogen hat, ein in so rascher Entwicklung befindliches Gebiet, wie es die Hitzdrahtmessungen darstellen, kritisch zu behandeln. Das Buch stellt für jeden, der mit Hitzdrähten zu tun hat, zur Zeit wohl die beste Zusammenfassung dieses Gebietes dar. A. Naumann.

NACHRICHTEN.

Habilitiert: An der Pázmány-Peter-Universität in Budapest Dr. L. Szebelledy für analytische Chemie, an der Deutschen Universität in Prag Dr. Heinrich Löwig für Mathematik.

Ernannt: Der Privatdozent für Röntgenkunde an der Technischen Hochschule Breslau Dr. Fritz Ebert zum a. o. Professor ebenda, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Berlin Postrat Dr. Otto Haehnel zum a. o. Professor für angewandte Chemie ebenda, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Wien Dr. Christian von Hofe zum ord. Professor für Optik an der Technischen Hochschule Berlin, der Dozent für Chemie an der Universität Bonn Dr. Otto Schmitz-Dumont zum a. o. Professor daselbst, der Privatdozent für angewandte Mathematik an der Universität Göttingen Dr.-Ing. Wilhelm Cauer zum a. o. Professor ebenda, der Privatdozent für Pharmazeutische Chemie an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Eugen Bamann zum planmäßigen a. o. Professor an der Universität Tübingen, der Direktor des Deutschen Forschungsinstitutes für Textilindustrie Dr. Walther Schramek zum Honorarprofessor an der Technischen Hochschule Dresden, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Adolf Dietzel zum Leiter der technologischen Abteilung am Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin, der a. o. Professor für Hochfrequenztechnik, allgemeine Elektrotechnik und elektrische Meßkunde an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Heinrich Faßbender zum ord. Professor ebenda.

Gestorben. Der Professor der Chemie am Imperial College of Science in London H. H. Baker, der emeritierte ord. Professor der Mathematik an der Universität Pavia Dr. Francesco Gerbaldi, der frühere ord. Professor der Mathematik an der Universität Freiburg i. Br. Dr. Alfred Loewy, der ord. Professor der Physikalischen Chemie an der Columbia University in New-York Dr. John L. Morgan.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
DA.: 1400. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.